UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

LILIAN SEIKO KATO

Qualidade e segurança do arroz brasileiro: avaliação de arsênio total e inorgânico em diferentes locais, cultivares e sistemas de cultivo

Piracicaba
2019

LILIAN SEIKO KATO

Qualidade e segurança do arroz brasileiro: avaliação de arsênio total e inorgânico em diferentes locais, cultivares e sistemas de cultivo

Versão original

Tese apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutora em Ciências

Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente

Orientadora: Profª. Drª. Elisabete A. De Nadai Fernandes

Piracicaba

2019

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Kato, Lilian Seiko

Qualidade e segurança do arroz brasileiro: avaliação de arsênio total e inorgânico em diferentes locais, cultivares e sistemas de cultivo / Lilian Seiko Kato; orientadora Elisabete A. De Nadai Fernandes. - - Piracicaba, 2019.
135 p. : il.

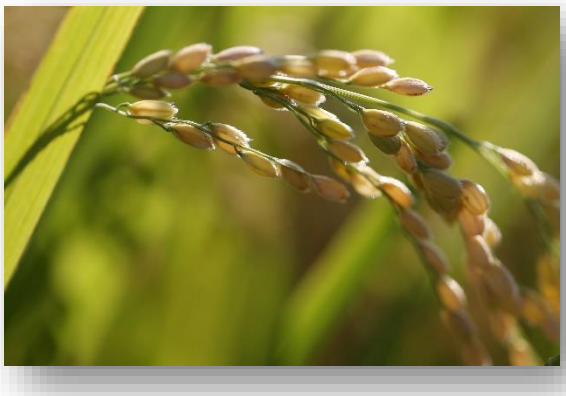
Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Análise por ativação neutrônica 2. Cádmio 3. Composição química 4. Cromatografia líquida de alta eficiência 5. Elementos químicos 6. Especiação química 7. Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado 8. Rizicultura I. Título

CDU (546.19 + 633.18) : 543.5

Elaborada por:
Marilia Ribeiro Garcia Henyei
CRB-8/3631
Resolução CFB Nº 184 de 29 de setembro de 2017

*"**S**e você me der arroz, eu comerei hoje; se você me ensinar a cultivar o arroz, então eu poderei comer todos os dias."*



Mahatma Gandhi

A Deus, pela oportunidade

Aos meus pais Júlio e Rose, pelo amor incondicional

Ao meu irmão Rodolfo, pelo exemplo de fraternidade verdadeira

Ao meu noivo Matheus, pela amizade, companheirismo e amor

Dedico

AGRADECIMENTOS

Expresso minha sincera gratidão a todos aqueles que tornaram este sonho possível.

- A Deus, por ter estado comigo durante todo o caminho
- À Universidade de São Paulo – USP
- Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA
- Ao Laboratório de Radioisótopos – LRi, por todo suporte técnico-científico
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo financiamento de bolsa durante todo o Doutorado
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo financiamento de bolsa (PDSE/CAPES) durante o Doutorado Sanduíche na University of Aberdeen, Escócia
- À Profª. Drª. Elisabete A. De Nadai Fernandes, pela orientação, ensinamentos, oportunidades e incentivo
- Ao Dr. Márcio Arruda Bacchi, por todo suporte, disponibilidade, acompanhamento, ajuda, incentivo e amizade
- Ao Prof. Dr. Joerg Feldmann, pela oportunidade de realizar um Doutorado-Sanduíche na University of Aberdeen, por todo afeto, ensinamentos, carinho e amizade, e à Drª Andrea Raab, por toda ajuda durante as análises e ensinamentos
- Ao técnico de laboratório Cláudio Luiz Gonzaga, pelo auxílio nas análises e amizade
- À técnica de laboratório Adriana de Angelis Fogaça, por toda ajuda e amizade
- À querida amiga Maria Isabel Vega Martínez, pelos anos de amizade e por toda ajuda durante a realização deste trabalho
- Às amigas do coração, Silvana Regina Vicino Sarriés, Camila Elias, Gabriela Silva, Jéssica Caroline Gonzaga, Natália Protti e Nathalia Caroline Luccas, por sempre estarem comigo em todos os momentos, por todo carinho, ajuda e amor
- À Miriam Oliveira, minha psicóloga e amiga, por todo acompanhamento durante o processo de amadurecimento
- Às amigas de toda uma vida, Karina Liva e Lilian Geraldini, por todo suporte, afeto, carinho e amor disponibilizados durante minha caminhada
- Aos amigos do Laboratório de Radioisótopos, Ana Carolina de Angelis Fogaça, Cahue Sbrana, Felipe Almeida Biguzzi, Fernanda Susi Luccas, Gabriele Rossini, Luiz Gustavo Cofani dos

Santos, Isabel Schiavinato, Lucas Moretti, Pedro Thiago Zambon Americo, Renan Vigolin, Simone Silveira Cofani dos Santos, Thiago Frota e Yuniel Mazola Tejeda, pela convivência e amizade

- Aos amigos do Trace Elements Speciation Laboratory – TESLA: Angstone Mlangeni, Astrid Mayer, Edi Bralatei, Elizabeth Griffin, Eva Krupp, Kenneth Nwoko, Johannes Kopp, Magali Perez, Magdalena Blanz, Martin Mueller, Nor Laili Azua Jamari, Nunnapus Laitip, Sa Adatu Abatemi-Usman e Shaun Lancaster pela convivência e amizade
- Em especial, aos amigos do TESLA, Daniel Ruhland, Parinda Manorut (Da), Savarin Sinaviwat (Nan) e Valeria Vecchi, por toda ajuda durante o Doutorado-Sanduíche, convivência e carinho
- À amiga que ganhei de presente durante o Doutorado-Sanduíche, Thayne Woycinck Kowalski, pelo acompanhamento durante todo o processo, ajuda, carinho, amor e afeto
- A todos da Secretaria de Pós-Graduação, em especial, à Cleide Marques, por toda disposição, auxílio e ajuda durante o doutoramento
- Ao Prof. Dr. Alencar Junior Zanon e Vladison Fogliato, da Universidade Federal de Santa Maria, por toda ajuda durante as coletas das amostras
- A todos da Química Analítica do CENA/USP, em especial à Drª Lidiane Cristina Nunes e à Drª Liz Mary Bueno Moraes pela ajuda e disponibilidade na moagem das amostras
- Aos funcionários Domingos de Salvio Amaral e Márcio Araujo Silva, do Departamento de Genética da ESALQ/USP, pela ajuda no processamento das amostras
- À querida chefe de sessão da biblioteca do CENA, Marília Ribeiro Garcia Henyei, por toda ajuda, compreensão e formatação da tese
- Ao meu melhor amigo, Wallie, por me ensinar o que é o amor verdadeiro e a fidelidade

“Minha alegria não está no sucesso,
Nos resultados alcançados,
Nas coisas adquiridas,
Ou ainda nos lugares visitados,
Ou somente nas pessoas ao redor...
Está primeiramente em Deus,
Que caminha comigo, lado a lado,
Que sopra o ar que eu respiro,
Que me mostra a direção dos ventos,
Que me ensina, em cada luta,
E me transforma a cada vitória.
Gratidão à luz que ilumina o mundo,
Às mentes e aos corações.
Que este trabalho possa inspirar,
De alguma forma, a quem o lê.
Que leve a mensagem de que
A persistência sempre vale a pena,
Apesar das dificuldades e percalços,
Da aridez do deserto,
Ou da braveza dos mares,
Tudo vem para nos ensinar a ter
Resiliência, sabedoria, esperança e determinação.

Obrigada.”

Lilian Seiko Kato

RESUMO

KATO, L. S. **Qualidade e segurança do arroz brasileiro: avaliação de arsênio total e inorgânico em diferentes locais, cultivares e sistemas de cultivo.** 2019. 135 p. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2019.

O arroz é um alimento básico para metade da população global e o Brasil está entre os maiores produtores e consumidores do grão. Preocupações com a segurança do arroz têm surgido, devido à sua elevada capacidade de acumular As, considerado um dos elementos químicos mais tóxicos. Grãos de arroz apresentam As predominantemente nas formas inorgânicas (As-i) de maior toxicidade. Estudos de monitoramento de As em arroz têm sido realizados, especialmente onde os solos apresentam elevado nível de As e/ou o consumo do cereal é grande. Este trabalho teve como objetivo investigar a ocorrência de As e As-i em arroz produzido no território brasileiro, abrangendo os sistemas produtivos irrigado e de sequeiro e diferentes cultivares. Além disso, há também preocupação mundial com a presença de Cd no arroz, uma vez que o elemento apresenta potencial tóxico similar. Outros elementos químicos foram igualmente determinados, permitindo aplicação de quimiometria para avaliar interações com As. Amostras de arroz foram coletadas em produtores de arroz certificado, a fim de garantir a origem em relação a cultivar, local e sistema de produção. Para a quantificação dos elementos químicos, foram utilizadas análise por ativação neutrônica (NAA) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Para especiação de As, empregaram-se métodos de extração com digestão ácida e separação por cromatografia líquida de alta resolução (HPLC), seguidos de detecção por ICP-MS. O As total no arroz integral variou em duas ordens de magnitude (<2,6 µg/kg a 628 µg/kg), sendo que as amostras de arroz de sequeiro do Mato Grosso apresentaram as menores frações de massa, enquanto oito amostras de arroz irrigado, do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, apresentaram As total acima do limite máximo da ANVISA (300 µg/kg). O As-i no arroz irrigado variou de 68 µg/kg a 174 µg/kg. Cd variou entre 2,9 µg/kg e 44 µg/kg, resultados bem abaixo do limite máximo de 400 µg/kg estabelecido pela ANVISA. Não houve diferença significativa para As ($p>0,05$) entre grãos de diferentes cultivares. A alta variabilidade (%RSD) dentro de uma mesma cultivar sugere influência do local de cultivo na concentração desse elemento no arroz. Averiguadas as situações em que houve maior incidência de As, foi efetuado estudo de campo buscando investigar as possíveis causas. Para tanto, amostras de solos, folhas e grãos foram coletadas em 10 pontos, determinando-se o fator de transferência (FT) de As no sistema solo-planta-grão. O As nos solos variou de 1,44 mg/kg a 9,41 mg/kg e nas folhas, de 0,15 mg/kg a 2,85 mg/kg. Os pontos amostrais com mais As no solo não necessariamente foram os que mais apresentaram As na planta ou nos grãos, indicando diferenças na biodisponibilidade do elemento nos solos estudados. Cultivares iguais em locais diferentes apresentaram FTsolo/planta bastante variáveis entre si, o que indica pouca similaridade na absorção de As pelas plantas da mesma cultivar. Houve pequena variação no FTplanta/grão, independente da concentração de As na planta, o que sugere um mecanismo de retenção do As absorvido, não transferindo para os grãos.

Palavras-chave: Especiação de arsênio. NAA. ICP-MS. HPLC. Oriza sativa. Cádmio. Composição química.

ABSTRACT

KATO, L. S. **Quality and safety of Brazilian rice: evaluation of total and inorganic arsenic in different sites, cultivars and cultivation systems.** 2019. 135 p. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2019.

Rice is a staple food for half of the global population and Brazil is amongst the largest producers and consumers of the grain. Concerns about the safety of rice have arisen, owing to its high capacity to accumulate As, considered one of the most toxic chemical elements. Rice grains have predominantly inorganic forms of As (iAs) with higher toxicity. Monitoring studies of As in rice have been carried out, especially where the soils present high levels of As and/or the cereal consumption is high. This work aimed to investigate the occurrence of As and iAs in rice produced in the Brazilian territory, covering irrigated and rainfed production systems and different cultivars. In addition, there is also worldwide concern about the possible presence of Cd in rice, since this element also has great toxic potential. Other chemical elements were also determined, allowing the application of chemometrics to evaluate interactions with arsenic. Samples of rice were collected from certified producers in order to guarantee the provenance of the cultivar, site and production system. Neutron activation analysis (NAA) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) were used for determining the chemical elements. For As speciation, acid digestion extraction and high performance liquid chromatography (HPLC) coupled with ICP-MS were used. The total As in the husked rice varied in two orders of magnitude (<2.6 μg/kg to 628 μg/kg) with samples of Mato Grosso presenting the lowest levels, while eight samples of irrigated rice from Rio Grande do Sul and Santa Catarina, presented total As above the maximum limit of ANVISA (300 μg/kg). Cd varied between 2.9 μg/kg and 44 μg/kg, well below the maximum limit of 400 μg/kg established by ANVISA. As-i in irrigated rice ranged from 68 μg/kg to 174 μg/kg. The high variability (%RSD) within the same cultivar suggests influence of the cultivation site on the content of this element in the rice. Once the situations there was a higher incidence of As were verified, a field study was carried out to investigate the possible causes. For that, samples of soils, leaves and grains were collected in 10 experimental fields, determining the transfer factor (TF) of As in the soil-grain system. As in the soils ranged from 1.44 mg/kg to 9.41 mg/kg, and in the leaves from 0.15 mg/kg to 2.85 mg/kg. The sampling points with the most As in the soil were not necessarily the ones presenting the highest As in the plant or in the grains, indicating differences in the bioavailability of the element in the studied soils. Equivalent cultivars at different sites showed very different soil/plant transfer factor (TF), indicating little similarity in the uptake of As by plants of the same cultivar. There was small variation in the plant/grain TF, independent on the content of As in the plant, which suggests a mechanism of retention of the absorbed As, not transferring to the grains.

Keywords: Arsenic speciation. NAA. ICP-MS. HPLC. Oriza sativa. Cadmium. Chemical composition.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 12
2. REVISÃO 15
2.1. Breve história do arroz 15
2.2. A planta de arroz 15
2.3. Arroz: importância e valor nutricional 19
2.4. Cultivo do arroz no Brasil 24
2.5. Cultivo do arroz no Rio Grande do Sul 27
2.6. Cultivo do arroz em Santa Catarina e Mato Grosso 31
2.7. Arsênio 33
2.8. Contaminação do arroz com arsênio 34
2.9. Efeitos do arsênio na planta de arroz 38
2.10. Estratégias de mitigação de arsênio em arroz 39
2.11. Determinação de arsênio em arroz 40
2.12. Especiação química de arsênio 42
2.13. Cádmio 44
2.14. Análise por ativação neutrônica 44
2.15. Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado – ICP-MS 46
2.16. Cromatografia líquida de alta eficiência – HPLC 48
3. METODOLOGIA 51
3.1. Amostragem 51
3.2. Descascamento 53
3.3. Estudo de preparo de amostra 54
3.3.1. Secagem 54
3.3.2. Moagem 54
3.4. Determinação de As e demais elementos químicos por NAA 55
3.4.1. Preparo e irradiação 55
3.4.2 Detecção e cálculos 56
4. DOUTORADO-SANDUÍCHE NA UNIVERSITY OF ABERDEEN, ABERDEEN, ESCÓCIA 58
4.1. Determinação de As e Cd por ICP-MS 58
4.2. Especiação de arsênio 60
4.3. Análise estatística 61
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 63
5.1. Estudo de preparo de amostra 63

5.2. Umidade residual 67
5.3. Arsênio total 68
5.4. Cádmio 75
5.5. Espécies de arsênio 80
5.6. Outros elementos químicos 90
5.7. Arsênio e demais elementos químicos em arroz do Rio Grande do Sul 97
6. ESTUDO DE CAMPO 103
6.1. Fatores de transferência de As solo-planta-grão 103
6.2. Amostragem e preparo 104
6.3. Secagem e moagem 106
6.4. Análise por ativação neutrônica 106
6.4.1. Solos 106
6.4.2. Folhas 108
6.4.3. Grãos de arroz 108
6.5. Resultados 108
7. CONCLUSÕES 115
REFERÊNCIAS 117

1 INTRODUÇÃO

Desde o início de sua domesticação há cerca de 10 mil anos (GROSS; ZHAO, 2014), o arroz (*Oriza* sativa) vem desempenhando papel fundamental na nutrição humana (RICEPEDIA, 2018). Constitui a base alimentar de mais de 3,5 bilhões de pessoas (SOHN, 2014; IRRI, 2018), sendo também utilizado como insumo pela indústria de alimentos. O processamento do arroz é relativamente simples e o alimento atende a todas as classes sociais, sendo de extrema importância em países de baixa renda como Bangladesh, Filipinas, Índia, Indonésia, Myanmar, Nigéria, Tanzânia, Vietnã e países da América Latina (IRGA, 2018; RICEPEDIA, 2018). Mais de 90 % do arroz do mundo é produzido e consumido na Ásia (FAOSTAT, 2017a; TAN 2018).

Em 2017, colheram-se 770 milhões de toneladas de arroz em cerca de 120 países produtores. A Ásia é responsável por 90 % do volume total da produção, seguida das Américas (4,6 %), África (4,8 %), Europa (0,5 %) e Oceania (0,1 %) (FAOSTAT, 2017b). Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2018a), a produção no Brasil, nono maior produtor e consumidor de arroz, gira em torno de 12 milhões de toneladas por ano, representando cerca de 2 % do total mundial.

Em relação ao mercado internacional, a Tailândia figura como maior exportador mundial de arroz, seguida de Índia e Vietnã. De acordo com o Instituto Rio Grandense do Arroz (IRGA, 2018), o Brasil exportou cerca 1,8 milhões de toneladas de arroz para 80 diferentes países, sendo os principais destinos a Venezuela (620 567 t), Senegal (218 564 t), Gâmbia (128 734 t), Peru (121 205 t), Nicarágua (114 394 t), Serra Leoa (112 342 t), Cuba (86 766 t), Costa Rica (64 380 t) e Estados Unidos (61 940 t). Apesar de pouco significativas, as exportações mundiais vêm crescendo em média 5 % ao ano e tem como principais responsáveis por este crescimento a Índia, Myanmar e China. Para a safra 2018/19 é esperado um crescimento de 1,2 % das exportações (EPAGRI, 2018).

Apesar de ser um alimento básico, fonte de carboidratos e proteínas, além de vitaminas e minerais, o arroz pode conter elementos tóxicos em níveis indesejáveis, principalmente arsênio (As) e cádmio (Cd), decorrentes de atividades humanas, solo e/ou água de irrigação contaminados e produtos agroquímicos usados para controle de doenças e pragas (ZHAO et al., 2009; LI et al., 2017; CHI et al., 2018).

O As existe naturalmente em diferentes formas químicas. As espécies inorgânicas (As-i) arsenito AsIII e arsenato AsV são cerca de 100 vezes mais tóxicas que as espécies orgânicas (As-o) DMA e MMA, sendo solúveis em água e prontamente absorvidas

pelo trato gastrointestinal e metabolizadas (KURAMATA et al., 2013; SOUZA et al., 2015). Infelizmente, muitos estudos corroboraram o fato de que o arroz e seus derivados são, atualmente, uma das principais fontes de As-i na dieta humana, uma vez que a planta tem especificidade para acumular o elemento, com maiores quantidades na parte aérea e nos grãos (WILLIAMS et al., 2005; TORRES-ESCRIBANO et al., 2008; ZHAO; ZHU; MEHARG, 2013). Além disso, quando se considera o arroz cultivado em sistemas alagados, a água provoca maior mobilização do As contido no solo, levando a um aumento crescente do acúmulo desse elemento nos grãos (TAKAHASHI et al., 2004; XU et al., 2008).

A exposição ao As tem sido associada a desordens cardiovasculares como hipertensão e arritmias em adultos, doenças do sistema imunológico, lesões de pele e maior incidência de diabetes. O As-i é considerado carcinógeno classe I, relacionado com o desenvolvimento de cânceres de pele, pulmão, bexiga e rim (DUKER; CARRANZA; HALE, 2005; STATES et al., 2009; IARC, 2012). Diante dos efeitos tóxicos relatados decorrentes da exposição ao As e da sua presença em arroz, diversos órgãos como a Food and Agriculture Oganization (FAO), a United States Food and Drug Administration (FDA), a Food Standards Agency (FSA) e a European Food Safety Authority (EFSA) estão em constante discussão sobre a segurança deste alimento.

Além do As, outros elementos tóxicos e essenciais também devem ser considerados no caso do arroz, principalmente por ser alimento básico para milhões de pessoas. O arroz tipo polido, por exemplo, apresenta baixa quantidade de ferro, zinco e selênio (MEHARG; ZHAO, 2012). Estudos revelam que condições de cultivo aeróbicas (sistema não inundado) acarretam o aumento de cádmio (Cd), em comparação com sistema irrigado por inundação. Outros efeitos do cultivo aeróbico incluem diminuição de selênio e ferro e aumento de zinco (LI et al., 2009). Apesar de o cultivo inundado favorecer o acúmulo de As, pode ser uma solução em áreas em que o solo apresentar elevada quantidade de Cd (MEHARG; ZHAO, 2012).

Diante do exposto, este trabalho teve por objetivo compreender a influência de cultivar, sistema produtivo e origem geográfica na composição química elementar do arroz brasileiro, com ênfase em arsênio. Deste modo, delinearam-se os seguintes objetivos específicos:

- Obter amostras de arroz representativas das principais regiões orizícolas do país, identificadas quanto a local, cultivar e sistema produtivo;

- Caracterizar o arroz em relação ao arsênio e demais elementos químicos, utilizando análise por ativação neutrônica, espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado e quimiometria;

- Realizar a quantificação de arsênio inorgânico no arroz, buscando prover dados conclusivos quanto à qualidade da metodologia aplicada;

- Efetuar estudo de campo em situações de maior incidência de arsênio no arroz, buscando identificar a influência dos fatores causais.

2 REVISÃO

2.1 Breve história do arroz

A origem do arroz e a história de sua domesticação são, ainda hoje, motivo de constantes discussões, debates e estudos (KOVACH; SWEENEY; MCCOUCH, 2007; GROSS; ZHAO, 2014). Acredita-se que a espécie *Oryza* sativa tenha sido domesticada a partir do capim-bravo *Oryza* rufipogon há cerca de 10 a 14 mil anos atrás (RICEPEDIA, 2018). As grandes questões acerca do arroz incluem a sua origem geográfica e se as duas subespécies de arroz cultivado, indica e japonica, são derivadas de uma única ou múltiplas domesticações (HUANG et al., 2012). O grupo indica, que está disseminado por toda a Ásia tropical e sul do continente indiano, apresenta grãos longos e finos. O grupo japonica, dominante em regiões de clima temperado e em áreas elevadas do sudeste e sul da Ásia, apresenta grãos curtos e redondos (FERREIRA et al., 2005).

Não se sabe com exatidão se a origem geográfica do arroz seria a China, Tailândia ou Índia. O que se tem conhecimento é que o cultivo do arroz foi introduzido no Novo Mundo pelos primeiros colonos europeus. Os portugueses encarregaram-se de trazer o arroz ao Brasil e os espanhóis introduziram seu cultivo em várias localidades da América Central e do Sul (RICEPEDIA, 2018). Logo após o descobrimento do Brasil, Pedro Álvares Cabral teria retornado a Portugal com arroz colhido no território brasileiro, chamado na época pelos tupis de “milho d´água”. Em meados do século XVI, os colonizadores portugueses passaram a cultivar arroz em terras secas brasileiras, ocupando áreas nos estados da Bahia, Maranhão, Pará e Pernambuco (AGROLINK, 2016).

O cultivo de arroz foi assumindo uma importância social, econômica e política, pois era utilizado para a subsistência de colonizadores e escravos. Em 1904, no município de Pelotas, no estado do Rio Grande do Sul, foi então registrada a primeira lavoura empresarial de arroz irrigado. Depois, a cultura chegou a Cachoeira do Sul, no mesmo estado, tendo grande impulso e popularização a partir de 1912 (CONAB, 2015).

2.2 A planta de arroz

A planta de arroz (Figura 1) faz parte da família das gramíneas, do gênero *Oriza*, que possui 25 espécies conhecidas, sendo apenas duas delas cultivadas atualmente, a *Oriza* sativa ou arroz asiático, e a *Oriza* glaberrima ou arroz africano, encontrada apenas em algumas regiões da África (RICEPEDIA, 2018).

O arroz é uma planta C3 anual da família *Poaceae*, adaptada ao ambiente aquático devido à presença de aerênquima no colmo e nas raízes, o que possibilita a passagem de oxigênio do ar para a camada da rizosfera, embora possa ser também cultivada em ambientes perenes. A cultura requer temperatura ao redor de 24 a 30°C e radiação solar elevada (AGROLINK, 2016; IRGA, 2018).

Figura 1. A planta de arroz

As raízes da planta de arroz são classificadas em seminais, que surgem a partir do embrião e sobrevivem por pouco tempo após a germinação da semente, e adventícias, que substituem as seminais e se desenvolvem a partir de nós subterrâneos. Já o caule, denominado colmo, possui uma série de nós e entrenós. O colmo principal consiste na primeira haste da planta desenvolvida cedo durante o crescimento vegetativo; os demais colmos são perfilhos, que se desenvolvem a partir do colmo principal. As folhas são constituídas de limbo e bainha, funcionando como reservas de amido e açúcares e realização da fotossíntese e transpiração (MOLDENHAUER; GIBBONS, 2003).

Na maturidade, a planta de arroz tem um tronco principal e vários perfilhos. Cada leme produtivo tem uma cabeça de floração terminal ou panícula (Figura 2). A altura da planta varia conforme a cultivar e as condições ambientais (HEINEMANN; PINHEIRO, 2000).

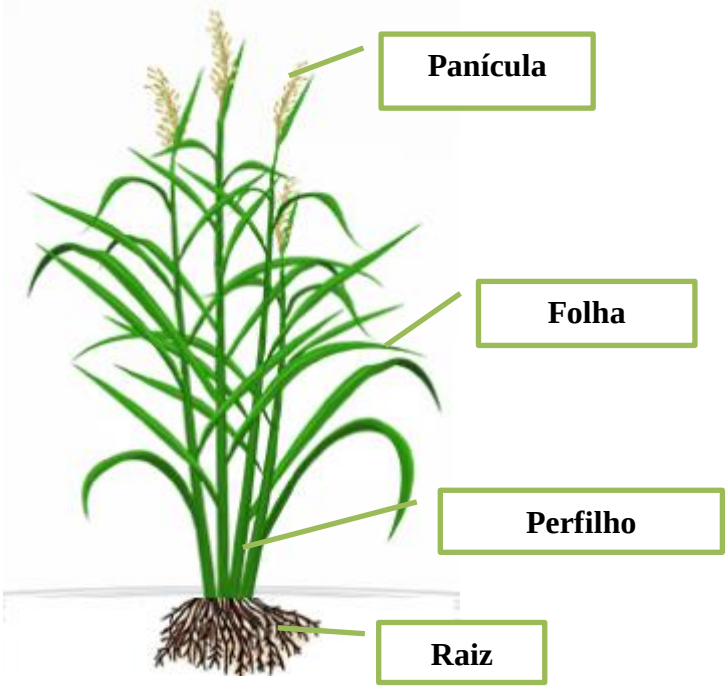


Figura 2. Morfologia da planta de arroz
Adaptado de https://www.stoller.com.br/culturas/arroz

A duração do crescimento da planta de arroz é de 3 a 6 meses, dependendo da variedade e do ambiente em que é cultivada (AGROLINK, 2016). A escala fenológica proposta por Counce, Keisling e Mitchell (2000) é umas das mais amplamente utilizadas, e subdivide o crescimento da planta em três subperíodos: desenvolvimento da plântula, vegetativo e reprodutivo (Tabela 1). O estádio de desenvolvimento da plântula é identificado pela letra S e possui três fases. O estádio vegetativo é identificado pela letra V e por um número que varia de 1 a 13, conforme o número de folhas expandidas ou desenvolvidas apresentado pelo colmo principal da planta. A partir da iniciação da panícula (IP), a escala utiliza a letra R (reprodutivo) associada a um número que varia de 1 a 9. Esse número indica o estádio de desenvolvimento em que se encontram os grãos. Os intervalos de tempo específicos entre os estádios e os números totais de folhas desenvolvidas podem variar entre cultivares, épocas de semeadura e regiões de cultivo (IRGA, 2018).

Tabela 1. Estádios de desenvolvimento da planta de arroz segundo Counce, Keisling e Mitchell (2000)

Estádios do desenvolvimento da plântula	
S0	
S1	Emergência do coleóptilo ou radícula
S2	Emergência de coleóptilo e radícula
S3	Emergência do profilo do coleóptilo
Estádios do desenvolvimento vegetativo	
V1	Colar formado na 1ª folha do colmo principal
V2	Colar formado na 2ª folha do colmo principal
V3	Colar formado na 3ª folha do colmo principal
V4	Colar formado na 4ª folha do colmo principal
V5	Colar formado na 5ª folha do colmo principal
V6	Colar formado na 6ª folha do colmo principal
V7	Colar formado na 7ª folha do colmo principal
V8	Colar formado na 8ª folha do colmo principal
V9 $_{FV-4}$	Colar formado na 9ª folha do colmo principal, faltando 4 folhas para surgimento da folha bandeira
V10 $_{FV-3}$	Colar formado na 10ª folha do colmo principal, faltando 3 folhas para surgimento da folha bandeira
V11 $_{FV-2}$	Colar formado na 11ª folha do colmo principal, faltando 2 folhas para surgimento da folha bandeira
V12 $_{FV-1}$	Colar formado na 12ª folha do colmo principal, faltando 1 folha para surgimento da folha bandeira
V13 $_{F}$	Colar formado na folha bandeira
Estádios do desenvolvimento reprodutivo	
R0	Iniciação da panícula
R1	Diferenciação da panícula
R2	Formação do colar na folha bandeira
R3	Exserção da panícula
R4	Antese
R5	Elongação do grão
R6	Expansão do grão
R7	Maturidade de um grão de panícula
R8	Maturidade completa da panícula
R9	Mudanças de desenvolvimento contínuo após colheita

Adaptado de Freitas et al., 2006

2.3 Arroz: importância e valor nutricional

Arroz, trigo e milho constituem as três principais culturas alimentares do mundo, suprindo juntas 42 % do total de calorias da população humana. Dos três citados, o arroz é de longe a cultura mais importante em países de baixa e média renda, sendo alimento básico para mais de 3,5 bilhões de pessoas. Somente na Ásia, o consumo excede o total de 100 kg per capita. Sua importância é também conhecida na América Latina em países como Brasil, Equador, Guiana, Haiti, Panamá e Peru (RICEPEDIA, 2018).

O arroz é uma excelente fonte de energia devido à alta proporção de amido, contendo também proteínas, vitaminas E e do complexo B, minerais como fósforo e potássio, e baixo conteúdo de lipídeos (WALTER; MARCHEZAN; ÁVILA, 2008). É uma cultura extremamente rústica, considerada a espécie de maior potencial para o combate à fome no mundo. Por essas razões, a Food and Agriculture Organization (FAO) declarou o ano de 2004 como sendo o "Ano Internacional do Arroz", com o objetivo de promover sua produção e distribuição (FAO, 2004).

Da parte externa para a parte interna, a morfologia do grão de arroz (Figura 3) segue a seguinte ordem: casca, pericarpo, tegumento, nucelo, aleurona, endosperma e embrião. Após a colheita, os grãos podem ser beneficiados de diferentes maneiras. O arroz integral é aquele que somente foi descascado e não passou por polimento, ou seja, a retirada do denominado farelo que é a parte que recobre o grão e que vai do pericarpo até a aleurona. O arroz polido é o que foi descascado e depois passou pelo polimento. Já o arroz parboilizado é aquele parcialmente cozido com a casca, em que o grão absorve nutrientes como elementos químicos e vitaminas. Desta forma, o arroz pode ser parboilizado e depois descascado, gerando o arroz integral parboilizado, ou, ainda, parboilizado, descascado e polido, resultando o arroz parboilizado polido (WALTER; MARCHEZAN; ÁVILA, 2008; SOUZA et al., 2015). Com todo esse processamento, os diferentes tipos de arrozes apresentam grande variação no conteúdo nutricional. O arroz integral é considerado mais saudável do que o arroz polido, já que muitas vitaminas e minerais, bem como as fibras, estão contidas na camada de farelo. O polimento remove cerca de 80 % da tiamina do arroz integral. O arroz integral tem, em média, 9,5 % de proteína (RICEPEDIA, 2018).

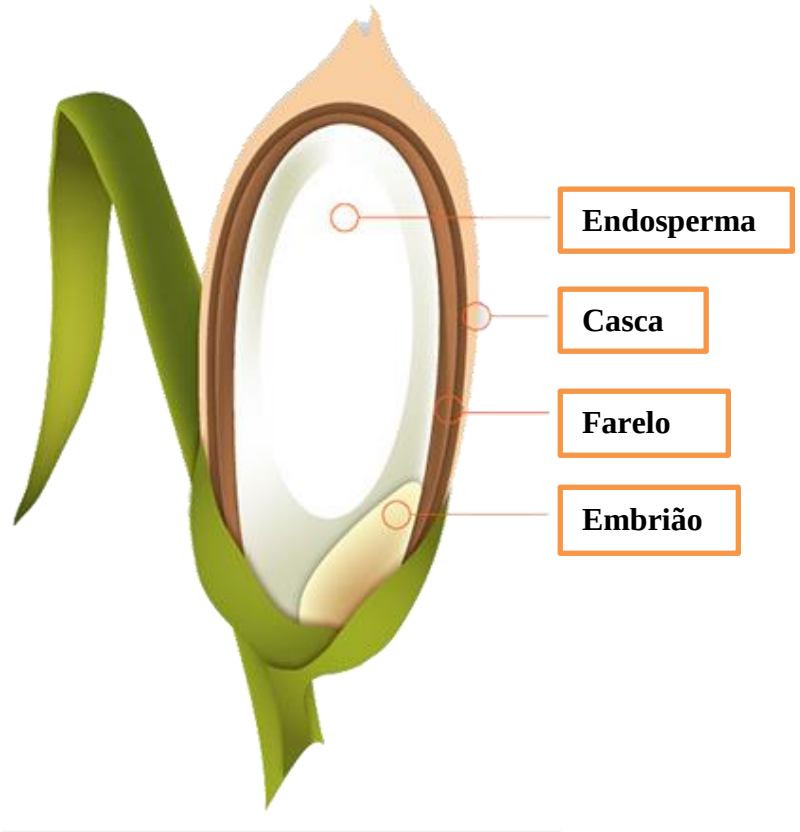


Figura 3. Morfologia do grão de arroz
Adaptado de http://ufc206i.com/clipart/single-rice-grain.html

Oryza sativa, ou arroz asiático, contém dois grandes grupos: indica (grão longo) e japonica (grão curto). Outros tipos de arroz asiático incluem arroz glutinoso e arroz aromático. *Oryza* glaberrima, espécie de arroz africano, inclui variedades de grãos longos e curtos (RICEPEDIA, 2018).

No Brasil, a Instrução Normativa 6/2009 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA aprova o Regulamento Técnico do Arroz, que se classifica como integral, parboilizado ou polido. Em relação às suas características físicas e de tamanho, o arroz ainda se classifica como longo fino, longo curto e misturado. Sobre a qualidade dos grãos, recebe ainda a classificação de Tipo 1 a 5, dependendo da quantidade de grãos quebrados, ardidos, etc. A Tabela Brasileira de Composição de Alimentos – TACO (2011) traz a composição centesimal e mineral de diferentes tipos de arroz do mercado brasileiro (Tabela 2).

Tabela 2. Composição centesimal (g) e elementar (mg) de diferentes tipos de arroz brasileiro (em 100 g de parte comestível)

Descrição	***Proteína***	***Lipídeo***	***Carboidrato***	***Ca***	***Cu***	***Fe***	***K***	***Mg***	***Mn***	***Na***	***P***	***Zn***
Arroz integral cozido	2,6	1,0	25,8	5	0,02	0,3	75	59	0,63	1	106	0,7
Arroz integral cru	7,3	1,9	77,5	8	0,07	0,9	173	110	2,99	2	251	1,4
Arroz Tipo 1 Cozido	2,5	0,2	28,1	4	0,02	0,1	15	2	0,30	1	18	0,5
Arroz tipo 1 Cru	7,2	0,3	78,8	4	0,11	0,7	62	30	1,03	1	104	1,2

Fonte: TACO, 2011

Os carboidratos representam os principais constituintes do arroz, correspondendo ao amido (90 % da matéria seca do arroz polido, presente no endosperma), açúcares livres e fibras (presentes no farelo e gérmen). O amido é um homopolissacarídeo composto por cadeias de amilose e amilopectina. As proporções em que estas cadeias aparecem são utilizadas para classificação dos grãos de arroz, que podem ser distinguidos, de acordo com o conteúdo de amilose, como ceroso (1-2 %), muito baixo (2-12 %), baixo (12-20 %), intermediário (20-25 %) e alto (25-33 %) (JULIANO, 1993; BASSINELLO; CARVALHO; FONSECA, 2019). Há influência de fatores genéticos e ambientais no conteúdo de amido apresentado pelo arroz, além do processamento dos grãos. Os arrozes branco polido e parboilizado polido contém mais amido se comparados ao integral, devido à remoção do farelo (AVILA; MARCHEZAN; WALTER, 2008).

O conteúdo de amilose é considerado um dos principais parâmetros para o consumo e a qualidade tecnológica do arroz. Grãos com mais amilose apresentam textura mais firme após o cozimento, sendo preferência no Brasil, em que esta característica é avaliada durante o desenvolvimento de cultivares (ONG; BLANSHARD, 1995; VIEIRA, 2004). Além da qualidade tecnológica, a relação amilose:amilopectina pode influenciar a resposta metabólica após o consumo do grão. O maior conteúdo de amilose no arroz resulta em menor resposta

glicêmica e insulinêmica (GODDARD et al., 1984; MILLER et al., 1992), o que o torna um alimento interessante na prevenção do diabetes (VELANG et al., 2005). O consumo de alimentos com menor resposta glicêmica também tem sido associado à redução dos lipídeos séricos em pacientes hiperlipidêmicos, diminuindo os riscos de desenvolvimento de doenças cardiovasculares (JENKINS et al., 2002).

O arroz apresenta pequena quantidade de açúcares livres, localizados principalmente nas camadas externas do grão, sendo sua concentração afetada pela variedade, grau de polimento e processamento. Os principais açúcares no arroz são a sacarose (aproximadamente 90 %), glicose e frutose (MATSUO et al., 1995).

Os polissacarídeos não digeridos pelas enzimas no trato gastrintestinal, como celulose, hemicelulose, amido resistente e pectinas, constituem a fibra alimentar, que pode ser dividida em solúvel e insolúvel. Seu conteúdo é maior nas camadas externas do grão e diminui em direção ao centro, resultando em baix conteúdo desses componentes no arroz polido (AVILA; MARCHEZAN; WALTER, 2008).

O conteúdo protéico do arroz gira em torno de 7 % (AVILA; MARCHEZAN; WALTER, 2008) e é considerado hipoalergênico (HELM; BURKS, 1996). Quando comparada a de outros cereais, a qualidade nutricional das proteínas do arroz é estimada como sendo equivalente ou melhor, e consideravelmente inferior se comparada a proteínas derivadas de fontes animais, leguminosas e oleaginosas (AMAGLIANI et al., 2017). As quatro frações protéicas do arroz são albumina (solúvel em água), globulina (solúvel em sal), glutelina (solúvel em ácido/álcali) e prolamina (solúvel em álcool) (ZHOU et al., 2002; SHIH, 2003). Dados relatados na literatura sobre as frações de proteína de arroz variam muito, dependendo da cultivar e dos procedimentos de extração, adubação nitrogenada, radiação solar e temperatura durante o desenvolvimento do grão (JULIANO, 1993). Além dos aminoácidos protéicos, o arroz também apresenta pequena quantidade de aminoácidos livres, localizados principalmente no gérmen e no farelo, com pequena concentração no endosperma. Entre eles, predominam aspartato e glutamato (SAIKUSA et al., 1994).

Os lipídeos podem ser encontrados organizados em corpos lipídicos (esferossomos) na camada de aleurona, no embrião e no endosperma, ou associados a grânulos de amido (LUMEN; CHOW, 1995). Entretanto, o maior conteúdo ocorre no gérmen (1/3 do total) e na camada de aleurona. Dessa forma, o conteúdo de lipídeos é maior no arroz integral, sendo reduzida a 1% no arroz polido com o polimento (WALTER; MARCHEZAN; ÁVILA, 2008).

Os principais ácidos graxos no arroz são os ácidos palmítico, oléico e linoléico, correspondendo a aproximadamente 95 % dos ácidos graxos presentes nos lipídeos totais (MANO et al., 1999). Portanto, o arroz contém proporção significativa de ácidos graxos insaturados, que possuem papel importante em vários processos fisiológicos e que, por não serem sintetizados pelo organismo humano, devem ser supridos pela alimentação (WALTER; MARCHEZAN; ÁVILA, 2008).

A composição mineral difere nas frações do grão. Enquanto no arroz com casca o silício é componente dominante, no arroz integral e polido, destacam-se fósforo, potássio e magnésio. Ferro e zinco, dois minerais essenciais para a saúde humana, estão disponíveis em baixas concentrações no grão (JULIANO, 1993). O conteúdo mineral é grandemente influenciado também pelo processamento, além das condições de cultivo, incluindo fertilização e tipo de solo. De forma geral, os minerais apresentam-se em maior concentração nas camadas externas do grão, com aproximadamente 72 % no farelo e 28 % no grão polido. Entretanto, alguns minerais apresentam distribuição mais uniforme, como sódio e cálcio (ITANI et al., 2002). Embora o arroz integral tenha mais minerais do que o polido, isso não significa necessariamente maior quantidade de minerais absorvidos pelo organismo, visto que a biodisponibilidade pode ser afetada pela presença de de fibra e ácido fítico no arroz integral. Com a parboilização, observa-se aumento no conteúdo mineral comparado ao arroz branco polido, relacionado à migração de minerais das camadas externas para o endosperma (JULIANO, 1993).

O arroz contém, principalmente, vitaminas do complexo B e α-tocoferol (vitamina E), com conteúdos muito baixos de vitaminas A, D e C. A concentração é maior nas camadas externas do grão, sendo que, as maiores porções de tiamina, riboflavina, niacina e α-tocoferol estão presentes no farelo (JULIANO, 1993). Dessa forma, o polimento reduz significativamente o conteúdo de vitaminas.

Os compostos fenólicos, ou polifenóis, são metabólitos secundários dos vegetais com diferentes funções nas plantas. Eles são classificados em diferentes grupos, sendo os principais os ácidos fenólicos, os flavonóides e os taninos (KING; YOUNG, 1999). Na composição do arroz, destacam-se os ácidos fenólicos, principalmente, os ácidos ferúlico e r-cumárico (TIAN et al., 2004; ZHOU et al., 2004).

O ácido fítico (mioinositol hexafosfato, IP6) é uma forma de armazenamento de fósforo, que pode ser encontrado na forma de fitato, ligado a cátions como potássio, magnésio, cálcio, ferro e zinco (LIU et al., 2005). O conteúdo é maior nas camadas externas do grão (cerca de 88 %), estando associado principalmente à camada de aleurona. Dessa forma, o polimento

resulta em redução significativa da sua concentração (HUNT et al., 2002). Também são observadas diferenças genotípicas no conteúdo de ácido fítico (LIU et al., 2005). Devido a sua capacidade quelante, tem sido considerado um composto com ação prejudicial à nutrição, contribuindo para a menor absorção de vários minerais importantes, como cálcio, ferro e zinco (HURRELL et al., 2003). Entretanto, pesquisas têm demonstrado que esse composto auxilia na manutenção da saúde. Devido a sua capacidade de quelar ferro, que participa de reações oxidantes, ele apresenta efeito antioxidante (GRAF; EATON, 1990).

2.4 Cultivo do arroz no Brasil

O Brasil é o maior produtor e consumidor de arroz fora da Ásia. Junto ao Mercosul, forma suprimento médio anual superior a 20 milhões de toneladas de arroz (base casca), das quais 7 milhões são destinadas à exportação para países terceiros ou intra-bloco. Os orizicultores brasileiros destinam sua produção basicamente para três canais: venda para formação de estoques públicos e privados; venda para indústrias e exportação. No último ano, o país exportou cerca de 1,8 milhões de toneladas de arroz, o que evidencia sua eficiência e capacidade logística, tendo em vista a probabilidade de expansão de áreas de cultivo e potenciais tecnologias para aumento de produção. O consumo de arroz per capita no país chegou a 32 kg (IRGA, 2018).

Mesmo sendo uma cultura comum em quase todo o país, a maior parte da produção de arroz se concentra em dois grandes pólos, o primeiro constituído pela região sul, com destaque para os estados do Rio Grande do Sul (responsável por 70,1 % da produção total em 2017/2018) e Santa Catarina (9,5 %), e o segundo formado pelas regiões norte e central, com destaque para os estados do Mato Grosso (4,1 %) e Maranhão (2,7 %). A produção do Rio Grande do Sul aumentou 107 % entre as safras de 1990/91 e 2017/18 (CONAB, 2018a).

Em relação ao sistema de cultivo, a produção de arroz no país se diferencia entre culturas irrigadas por meio de inundação controlada e o denominado arroz de sequeiro, em que o cultivo é realizado por meio de irrigação por aspersão ou precipitação pluvial natural (NASCENTE; CRUSCIOL, 2014). No sul, é predominante o cultivo do arroz em campos alagados, enquanto nas regiões centrais e norte há maior ocorrência de arroz de sequeiro. Em 2017/2018, o arroz de sequeiro correspondeu a somente 11 % da produção nacional (CONAB, 2018b). As Figuras 4, 5 e 6 trazem a evolução da área plantada, produtividade e

produção do arroz irrigado e de sequeiro das quatro últimas safras no país (CONAB, 2018a, CONAB, 2018b, CONAB, 2018c).

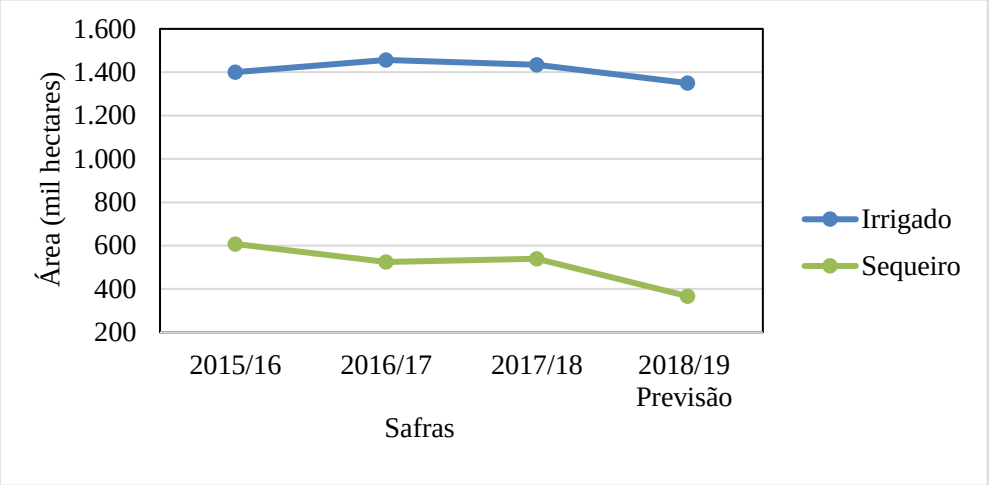


Figura 4. Evolução da área plantada de arroz irrigado e de sequeiro no Brasil

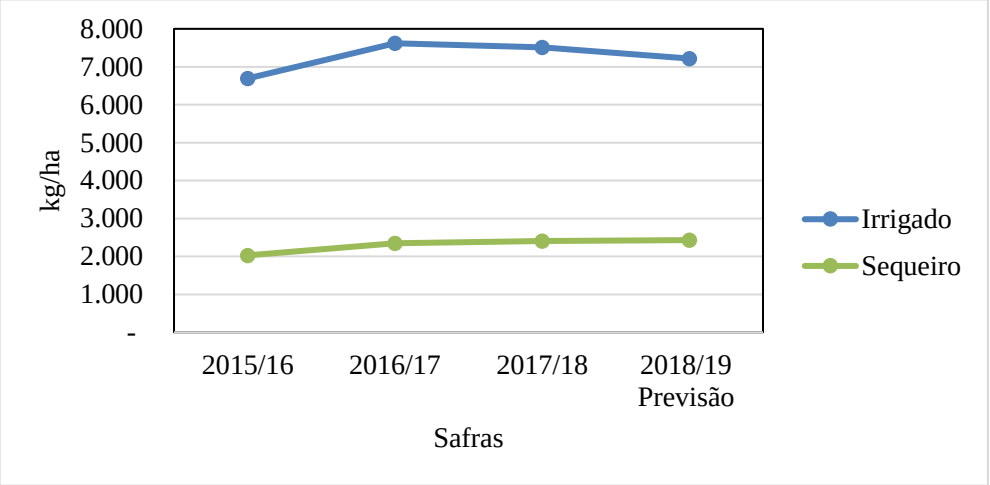


Figura 5. Evolução da produtividade de arroz irrigado e de sequeiro no Brasil

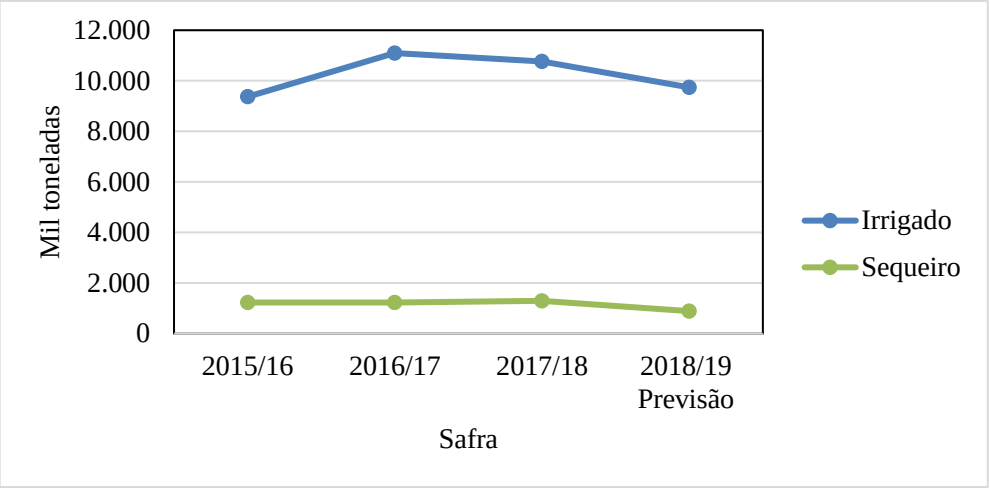


Figura 6. Evolução da produção de arroz irrigado e de sequeiro no Brasil

Além dos diferentes manejos da água nos arrozais e dos diversos locais de cultivo no Brasil, há também grande variabilidade nos tipos de solo, cultivares, uso de fertilizantes e defensivos agrícolas e beneficiamento pós-colheita. Todos esses fatores influenciam significativamente a composição química dos grãos (ZHOU et al., 2002).

Acessando-se o Registro Nacional de Cultivares (RNC) disponibilizado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), verifica-se que há 326 cultivares registradas de arroz da espécie *Oryza* sativa desenvolvidas no país, produzidas em sua maioria pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), Instituto Rio Grandense do Arroz (IRGA), Instituto Agronômico (IAC) e Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais (EPAMIG). As cultivares são recomendadas levando-se em consideração o potencial genético da semente e as condições edafoclimáticas da região de cultivo, além do sistema de produção (irrigado ou sequeiro). A Tabela 3 traz alguns exemplos de cultivares desenvolvidas pela EMBRAPA nas safras 2017-2018 (EMBRAPA, 2018).

Tabela 3. Cultivares de arroz desenvolvidas pela EMBRAPA nas safras 2017-2018

Cultivar	Região indicada para semeadura	Sistema de produção
BRS Catiana	AL, BA, CE, GO, MA, MS, PA, PB, PE, PI, RJ, RN, RR, RS, SE, SP e TO PB, PE, PI, RJ, RN, RR, RS, SE, SP e TO	Irrigado
BRS Pampa	RS	Irrigado
BRS Esmeralda	GO, MA, MG, MT, PA, PI, RO, RR, TO	Sequeiro
BRS Sertaneja	GO, MA, MG, MT, PA, PI, RO, RR e TO	Sequeiro

Fonte: EMBRAPA, 2018

Em 2012, foi instituído o projeto "Brazilian Rice", desenvolvido por meio de uma parceria entre a Associação Brasileira da Indústria do Arroz (Abiarroz) e a Agência Brasileira de Promoção de Exportações e Investimentos (Apex Brasil), com o objetivo de promover o arroz brasileiro e seus derivados no mercado internacional. Segundo estatísticas do projeto, o Brasil tem mais de 1.100 indústrias processadoras de arroz, das quais 70 são consideradas de médio e grande porte, e aproximadamente 40 empresas atuam com exportação. As vendas externas são bem equilibradas entre quebrados de arroz (35 %), arroz parboilizado ou integral/esbramado (35 %) e arroz branco polido e/ou em casca (30 %). Em 2011, o país evoluiu da posição ocupada dentre os 10 maiores importadores mundiais para alcançar o posto de sexto maior exportador (BRAZILIAN RICE, 2019).

2.5 Cultivo do arroz no Rio Grande do Sul

O Rio Grande do Sul se destaca como o maior produtor nacional de arroz, sendo responsável por 70 % do total, seguido de Santa Catarina (9,5 %). O grande volume produzido em ambos os estados é considerado estabilizador para o mercado brasileiro e garante o suprimento deste cereal à população (CONAB, 2018).

Os grãos são basicamente da classe longo-fino, com alta qualidade de cocção, características exigidas no mercado brasileiro, principalmente nas regiões Sul e Sudeste. Somente 12 % do arroz produzido no RS e 30 % em SC são consumidos nos respectivos

estados, sendo o restante escoado para os demais estados ou exportado. No RS, o arroz é produzido em 129 municípios, onde cerca de 232 mil pessoas vivem direta ou indiretamente da exploração dessa cultura. O setor agroindustrial opera, atualmente, com 184 indústrias de beneficiamento e responde por quase 50 % do arroz beneficiado no país (SOSBAI, 2018).

Segundo o Instituto Rio Grandense do Arroz – IRGA, o estado do Rio Grande do Sul se divide em seis grandes regiões orizícolas, isto é, Fronteira Oeste (FO), Campanha (CAM), Depressão Central (DC), Zona Sul (ZS), Planície Costeira Interna (PCI) e Planície Costeira Externa (PCE) (Figura 7). A Figura 8 traz as cultivares mais plantadas na última safra (2017-2018) no estado, enquanto a Tabela 4 mostra as cidades maiores produtoras da região (IRGA, 2018). De acordo com a Figura 9, área, produtividade e produção de arroz têm-se mantido estáveis no estado (CONAB, 2018a).

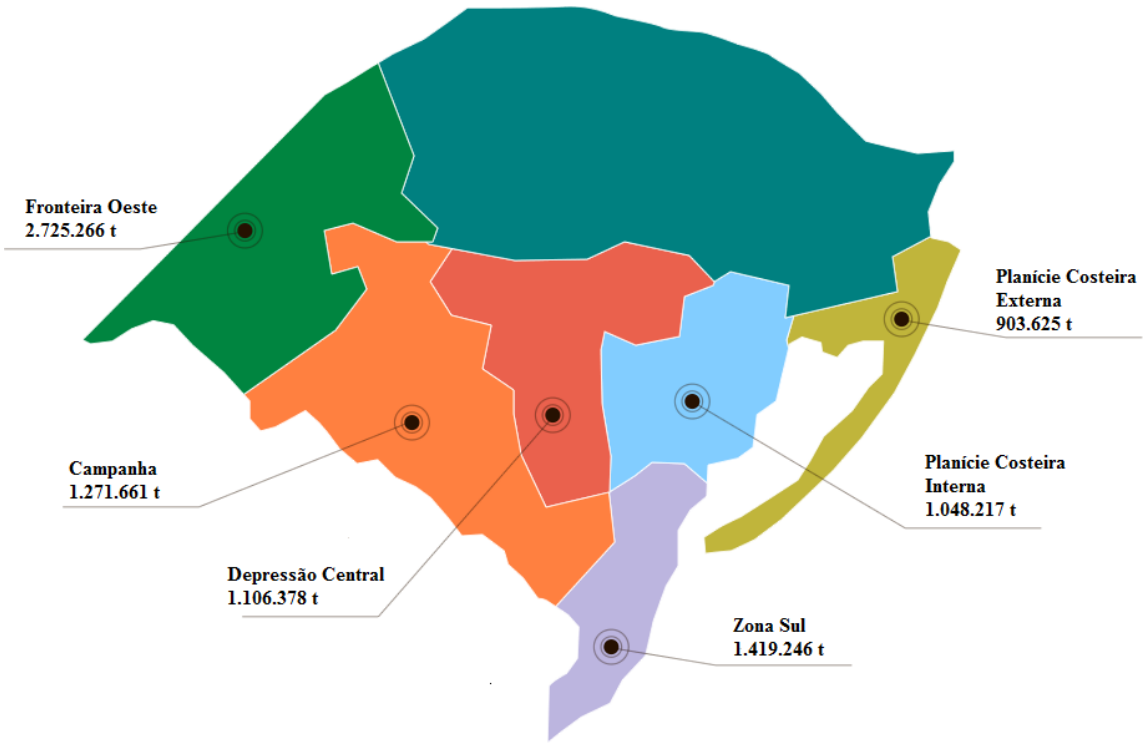


Figura 7. Regiões orizícolas do estado do Rio Grande do Sul
Fonte: IRGA, 2018

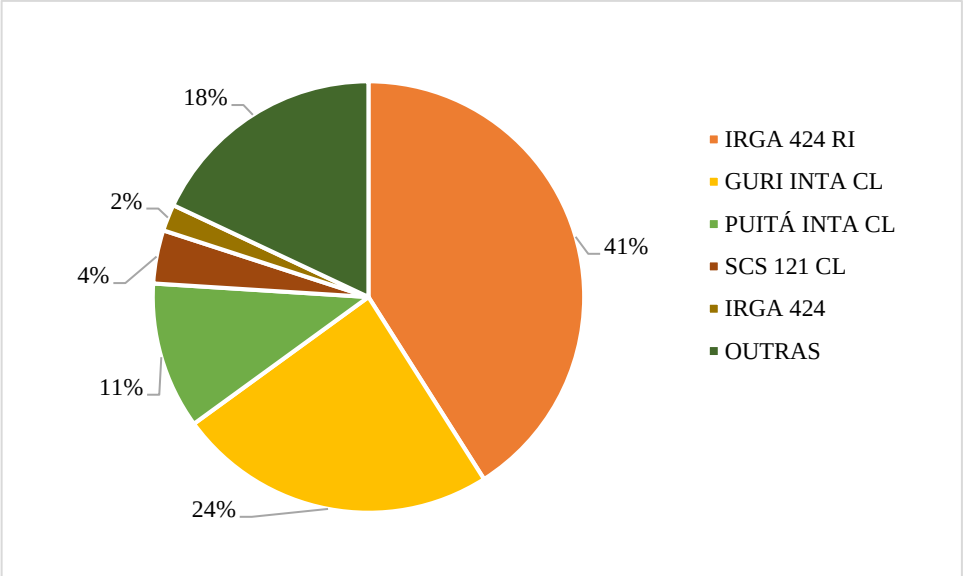


Figura 8. Principais cultivares de arroz plantadas na safra 2017/2018 no estado do Rio Grande do Sul
Fonte: Adaptado de IRGA, 2018

Tabela 4. Municípios com maior produção de arroz irrigado no Rio Grande do Sul

Ranking	Município	Região	Área (ha)	Produtividade (kg/ha)	Produção (t)
1	Uruguaiana	FO	81,386	9,139	743,787
2	Itaqui	FO	77,000	7,949	612,073
3	Santa Vitória do Palmar	ZS	69,159	8,179	565,651
4	Alegrete	FO	56,130	9,058	508,426
5	São Borja	FO	43,612	8,663	377,811
6	Dom Pedrito	CA	44,990	8,281	372,562
7	Arroio Grande	ZS	41,766	7,550	315,333
8	Camaquã	PCI	32,655	7,590	247,851
9	Mostardas	PCI	38,806	6,314	245,021
10	São Gabriel	CA	29,000	8,100	234,900

Fonte: Adaptado de IRGA (2018)

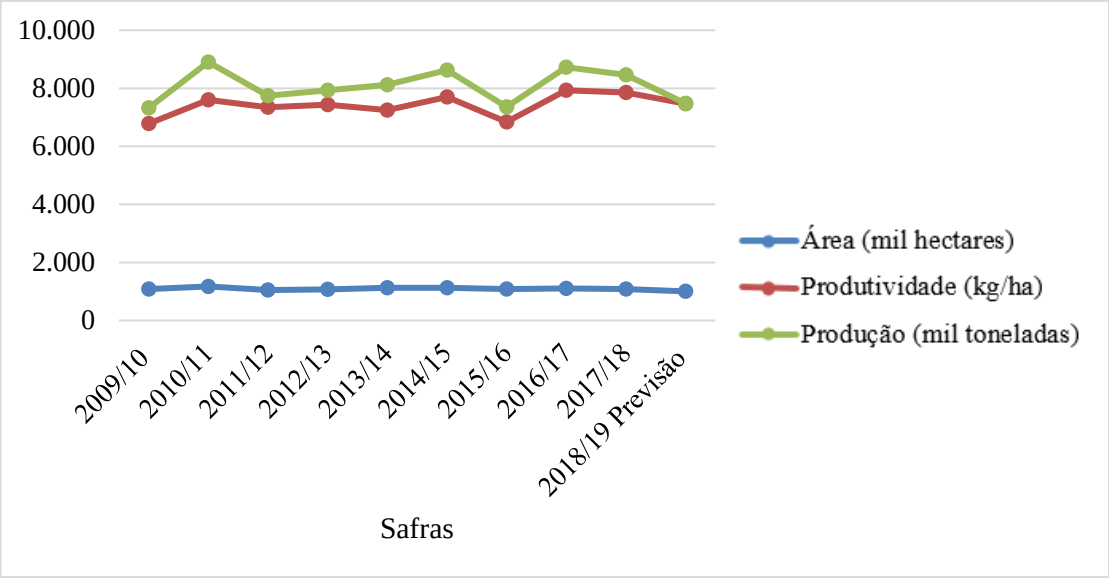


Figura 9. Evolução da área, produtividade e produção de arroz no Rio Grande do Sul (CONAB, 2018a)

Os sistemas de plantio utilizados na cultura do arroz irrigado no Rio Grande do Sul são convencional, cultivo mínimo (predominante no estado), plantio direto e pré-germinado (SCIVITTARO; GOMES, 2007). No sistema convencional, faz-se o preparo da área utilizando-se de equipamentos de acordo com o tipo de solo e profundidade desejada. Este sistema é bem aplicado em áreas novas ou quando o clima não permite o preparo adequado da lavoura (CONAB, 2015). Podem ser realizadas operações mais profundas, como o preparo inicial do solo e, posteriormente, o preparo secundário, que envolve operações mais superficiais, visando o aplainamento da superfície e a eliminação de plantas daninhas (SOSBAI, 2012).

No sistema de cultivo mínimo, o arroz é semeado direto em solo previamente preparado, de forma a haver tempo suficiente para a formação de uma cobertura vegetal, que é controlada pelo uso de herbicidas de ação total. Dessa forma, há menor mobilização do solo do que no sistema convencional. O sistema de plantio direto fundamenta-se em três princípios, ou seja, movimentação mínima do solo, manutenção permanente de cobertura do solo e adoção da prática de rotação e sucessão de culturas. Nesse sistema, as sementes são colocadas diretamente no solo não revolvido, em um pequeno sulco de profundidade e largura suficientes para garantir boa cobertura. Com isso, há uma mobilização mínima de solo, contribuindo para a maior eficiência do controle químico de plantas daninhas. Por fim, o sistema pré-germinado caracteriza-se pela implantação da cultura com sementes de arroz já pré-germinadas, distribuídas a lanço, em solo inundado com lâmina de água de cerca de 5 cm. A pré-germinação das sementes consiste em imersão em água durante 24 h, secagem e incubação, em que ocorre

a emissão do coleóptilo e da radícula. A duração dos períodos de hidratação e de incubação de sementes é variável em função da cultivar e da temperatura (EMBRAPA, 2019).

2.6 Cultivo de arroz em Santa Catarina e Mato Grosso

Santa Catarina é o segundo maior produtor de arroz no país e caracteriza-se por pequenas propriedades agrícolas e utilização de mão de obra familiar. O produtor catarinense dispõe de razoável nível tecnológico, com uma produtividade média estadual de 7.580 kg/ha, segundo a CONAB (2018a). O sistema de produção de arroz no estado é o irrigado, e o sistema de cultivo é quase 100 % o pré-germinado (EPAGRI, 2002). A tecnologia tem como objetivo principal controlar o arroz vermelho, considerada uma praga significativa da cultura (CONAB, 2015).

O tipo de arroz mais produzido na região é o parboilizado, que tem como principais destinos Paraná, São Paulo e Rio de Janeiro. O melhoramento de cultivares permitiu a obtenção de um arroz mais claro, aumentando a competitividade de mercado (CONAB, 2015). Segundo dados da Epagri (2018), as cultivares de arroz mais plantadas no estado são Epagri 106, Epagri 108, Epagri 109, SCS 112, SCSBRS Tio Taka, SCS114 Andosan, SCS116 Satoru, SCS117 CL e SCS118 Marques.

As áreas cultivadas com arroz são divididas da seguinte forma: Médio e Baixo Vale do Itajaí e Litoral Norte (25,2 % do total produzido), Região Sul de Santa Catarina (61,9 %), que por sua vez é dividida em Região do Araranguá (maior produtora), Região de Criciúma, Região de Tubarão e Região de Florianópolis, Alto Vale do Itajaí (9,04 %) e Litoral Centro (3,9 %). (CONAB, 2015; EPAGRI, 2018). No Censo Agropecuário de 2017 foram identificados 5.039 estabelecimentos agropecuários que produzem arroz no estado, considerando apenas o arroz irrigado (EPAGRI, 2018). De acordo com a Figura 10, houve um incremento na produtividade no estado ao longo das safras.

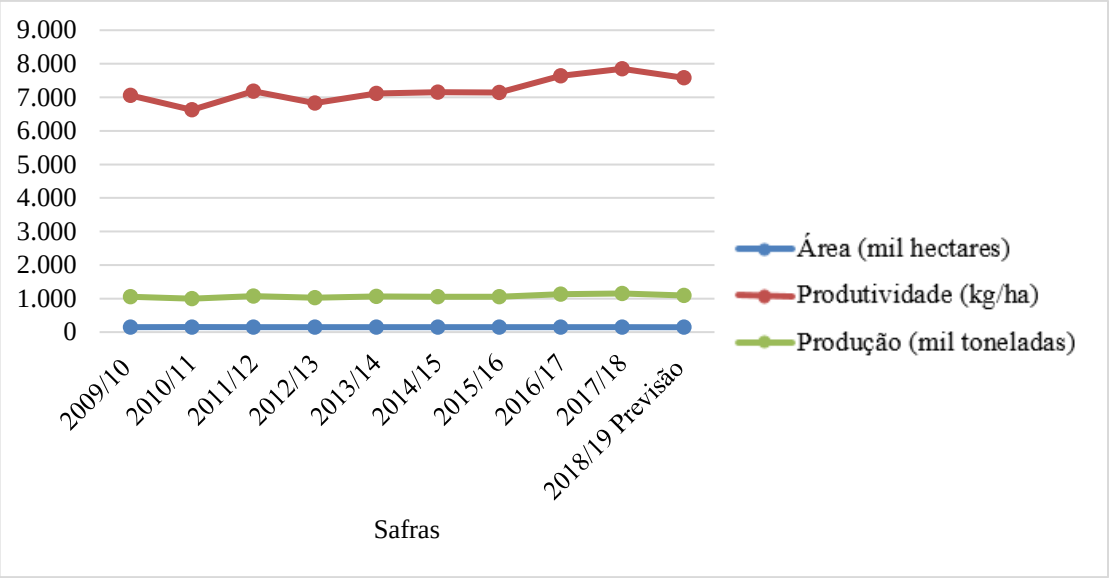


Figura 10. Evolução da área, produtividade e produção de arroz em Santa Catarina (CONAB, 2018a)

Com as políticas implantadas e, principalmente, com pesquisa e modernização da atividade agropecuária, o estado de Mato Grosso é, atualmente, o maior produtor de arroz de sequeiro do país. Com uma área de 149 mil hectares plantados, produtividade de 3,283 kg/ha e produção de 490,2 mil toneladas (Figura 11), foi o quinto maior produtor na safra 2017/2018 (CONAB, 2018). Segundo dados da Embrapa (2018), as cultivares mais recomendadas no estado são BRS Bonança, BRS Esmeralda, BRS Monarca, BRS Pepita, BRS Sertaneja e BRS Primavera.

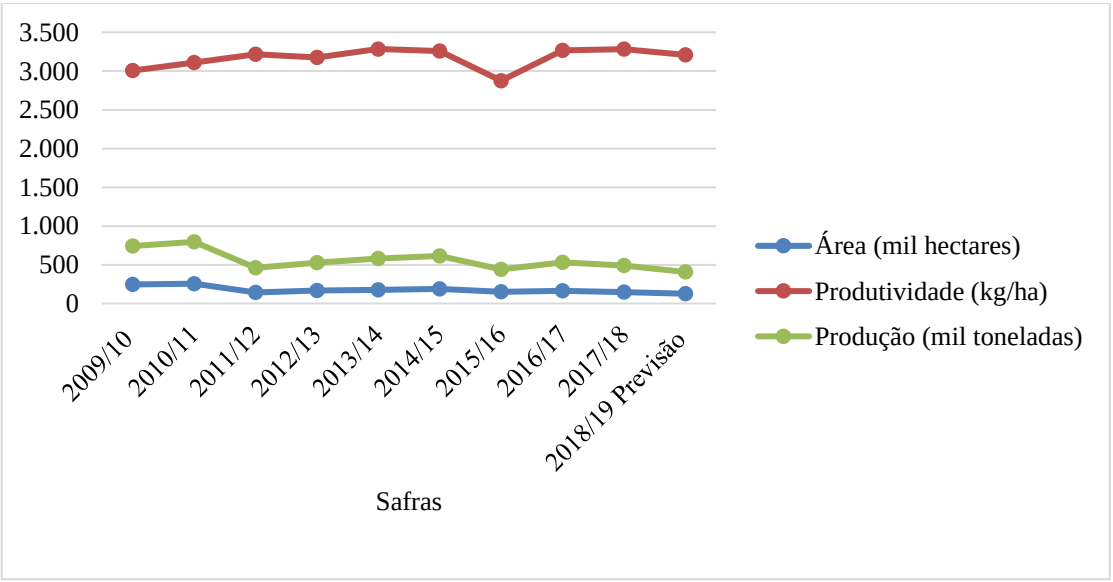


Figura 11. Evolução da área, produtividade e produção de arroz no Mato Grosso (CONAB, 2018a)

2.7 Arsênio

O arsênio (As) é classificado como um metalóide, com propriedades intermediárias entre os metais e os não metais, e naturalmente encontrado em minérios e solos, muitas vezes combinado com enxofre (AWASTHI et al., 2017). Intemperismos, vulcanismos, atividade biológica e ações humanas fazem, no entanto, que o As esteja presente na atmosfera, em plantas e animais e nas águas naturais (ZHAO; MCGRATH; MEHARG, 2010). Esse elemento existe na natureza em mais de 20 formas diferentes, incluindo espécies orgânicas (As-o) e inorgânicas (As-i). Dessas, as espécies inorgânicas arsenito (AsIII) e arsenato (AsV) são as formas químicas mais tóxicas (100 vezes mais que as formas orgânicas), solúveis em água e prontamente absorvidas pelo trato gastrointestinal e metabolizadas (KURAMATA et al., 2013; SOUZA et al., 2015).

Devido à dissolução em água, têm ocorrido sérios problemas decorrentes da exposição da população ao As por meio de rios e poços contaminados, como em Bangladesh, um caso mundialmente conhecido (ANDREW; MEHARG; RAHMAN, 2003; SOUZA et al., 2015). Estima-se que cerca de 100 milhões de pessoas estão expostas somente por via hídrica (IARC, 2004). Os alimentos, por sua vez, podem ser expostos ao As já durante a sua produção, por meio do solo, água de irrigação contaminada ou fitossanitário aplicado. Peixes, moluscos, carnes, aves, produtos lácteos e cereais podem ser fontes alimentares de As, embora a exposição desses alimentos seja geralmente muito menor em comparação com a exposição através de águas contaminadas (WHO, 2018).

O As presente naturalmente no solo (sem pressão antrópica) resulta essencialmente daquele constituinte das fases sólidas que compõem a sua rocha matriz (CARVALHO, 2013). Os níveis de As na crosta terrestre situam-se, geralmente, abaixo dos 2 mg/kg, e podem ser superiores em rochas ígneas e metamórficas, bem como em rochas sedimentares argilosas e áreas mineralizadas (SMEDLEY; KINNIBURGH, 2002; CARVALHO, 2013). Um grande número de minerais (cerca de 200) contém As, sendo a sua meteorização uma fonte importante deste elemento tóxico.

Os sintomas imediatos da intoxicação aguda por As incluem vômito, dor abdominal e diarreia, seguidos por dormência e formigamento das extremidades, cãibras musculares e, em casos extremos, pode levar ao óbito. Os primeiros sintomas de exposição a longo prazo (aproximadamente cinco anos) a altos níveis de As-i são geralmente observados na pele e incluem alterações de pigmentação, lesões e manchas duras nas palmas das mãos e solas dos

pés (hiperceratose) (WHO, 2018). Os efeitos mais graves da exposição crônica são os canceres. O As-i é um carcinogênico confirmado Classe I, relacionado ao câncer de pele, pulmão, bexiga e rins (IARC, 2012). Outros efeitos adversos à saúde incluem atraso no desenvolvimento, diabetes, doença pulmonar e doença cardiovascular. Em 2010, um Comitê Conjunto de Especialistas da FAO/OMS sobre Aditivos Alimentares estabeleceu uma ingestão semanal tolerável provisória (PTWI) de 15 μg As-i por quilograma de peso corporal, mas em 2011 o PTWI para As-i foi retirado (WHO, 2011; PETURSDOTTIR; SLOTH; FELDMANN, 2015).

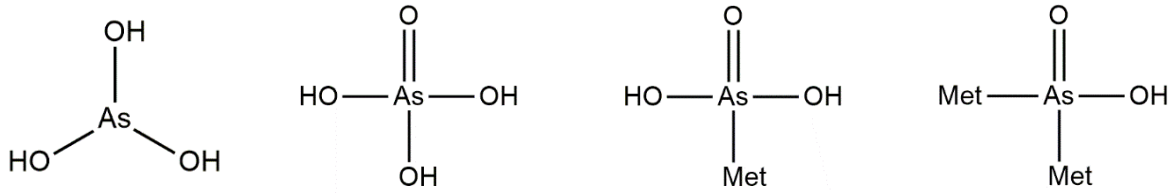
Expressiva contaminação ambiental por As foi encontrada na região de Nova Lima, Ouro Preto, Mariana e áreas circunvizinhas, no estado de Minas Gerais, resultante de extensiva exploração mineral. Elevada quantidade de As foi detectada em amostras de solo e de águas coletadas no Quadrilátero Ferrífero de Minas Gerais, onde vegetais colhidos também apresentaram altas quantidades de As (BUNDSCHUH et al., 2012a; BUNDSCHUH et al., 2012b; MCCLINTOCK et al., 2012). Em novembro de 2015, o rompimento de barragem localizada na cidade de Mariana (MG), foi responsável pelo lançamento no meio ambiente de 34 milhões de m^3 de lama, resultantes da produção de minério de ferro pela Samarco. Relatório analítico da análise de água superficial da cidade revelou uma concentração de 2,64 mg/L de As, sendo que o Limite Máximo estabelecido pela CETESB é de 0,01 mg/L (TOMMASI ANALÍTICA, 2015). Estudos na cidade de Santana, no Amapá, revelaram a contaminação de água subterrânea por As, devido à intensa mineração de manganês praticada entre 1957 e 1997 (SANTOS et al., 2003; PEREIRA et al., 2009).

2.8 Contaminação do arroz com arsênio

Em relação aos alimentos, o conteúdo de As nas partes comestíveis das culturas depende tanto da disponibilidade do elemento no solo e na água de cultivo quanto da capacidade de uma cultura em absorver o contaminante e acumulá-lo. A morfologia da planta de arroz é, então, de fundamental importância para compreender o motivo de ser hiperacumuladora de As. Em comparação com outros cereais (trigo, cevada e milho), o arroz acumula As em maior quantidade na parte aérea da planta e nos grãos. O fator de transferência (FT) solo-planta para As (As na parte aérea/As no solo) em arroz é de 0,8, enquanto para trigo é de apenas 0,1 (DUXBURY; PANAULLAH, 2007; WILLIAMS et al., 2007; XU et al., 2008). Espécies orgânicas (MMA e DMA) e inorgânicas de arsênio (AsIII e AsV), retratadas na Figura 12, são absorvidas por transportadores de silicato e fosfato, devido à similaridade na dimensão da

molécula. Diversos trabalhos relatam que os canais aquaporinas Lsi1 correspondem aos principais transportadores de influxo de ácido silícico em arroz e, consequentemente, de AsIII. Já os transportadores de membrana de fosfato não são capazes de diferenciar fosfato e AsV. Após entrar nas células da raíz, o AsV é convertido em AsIII e pode sofrer efluxo para o meio ou ser transportado para o xilema por meio de canais aquaporinas Lsi2. Além disso, a planta possui alguns sistemas de detoxificação nas raízes como a conversão de AsIII em AsV, a complexação/sequestro de AsIII por fitoquelatinas (PCs), e transporte/armazenamento nos vacúolos das células da raíz (RAAB et al., 2005; MA et al., 2008; ZHAO et al., 2009; BOGDAN; SCHENK, 2011; BATISTA et al., 2014).

Diversos estudos visam avaliar se o conteúdo de As total e As-i no grão é influenciada pelo genótipo e cultivar, ambiente e sistema de cultivo. Sabe-se que o arroz é normalmente cultivado em condições de inundação, o que conduz a uma mobilização e, portanto, a uma biodisponibilidade maior do As para as plantas (TAKAHASHI et al., 2004; WILLIAMS et al., 2007; XU et al., 2008; ZHAO; ZHU; MEHARG, 2013). Zavala et al. (2008) concluíram que a absorção de As e também o conteúdo de As-i no arroz são influenciados pelo genótipo, mais do que pelas condições ambientais. Quando diferentes cultivares de arroz foram submetidas às mesmas condições ambientais em casas de vegetação ou no campo, diferenças significativas nas quantidades de As-i e As-o foram encontradas. Liu et al. (2006) mostraram que o As-i variou de 40 % a 70 % em seis cultivares de arroz em sistema de inundação. Norton et al. (2009) realizaram um estudo com 13 cultivares de arroz em Bangladesh, Índia e China, concluindo que tanto o local quanto o genótipo influenciaram o conteúdo de As total e inorgânico no arroz.



AsIII AsV MMA DMA

Figura 12. Espécies orgânicas e inorgânicas de As tipicamente encontradas no arroz

Com o objetivo de diminuir a exposição da população ao As no país, a ANVISA estipulou por meio da Resolução RDC nº 42, de 29 de agosto de 2013, limites máximos do elemento em diversos alimentos. Para o arroz, esse limite foi estabelecido em 300 μg/kg. A

Tabela 5 indica, ainda, os limites máximos permitidos de As inorgânico em arroz em outros países.

Tabela 5. Limites máximos de As permitidos em arroz em diferentes países

País	Autoridade Normativa	Limite Máximo
Brasil	ANVISA	300 µg/kg As total (arroz)
China	Ministry of Health	200 µg/kg As-i (arroz sem casca)
Internacional	Codex Alimentarius	350 µg/kg As-i (arroz sem casca)
União Europeia	Commission Regulation	250 µg/kg As-i (arroz sem casca)
União Europeia	Commission Regulation	100 µg/kg As-I (alimentos infantis)

Os limites estabelecidos pela ANVISA referem-se a conteúdos totais de As, isto é, a soma de todas as suas espécies químicas. Porém, o As total não é o melhor parâmetro para se avaliar a exposição da população a esse elemento, já que as suas formas inorgânicas são as de maior toxicidade. Estudos em arroz polido provenientes de Bangladesh e Índia revelaram que cerca de 80 % do As contido nos grãos se encontravam na forma inorgânica (WILLIAMS et al., 2005). Os mesmos autores mostraram porcentagens mais baixas em arroz europeu (média de 64 %) e norte americano (média de 42 %). Zhu et al. (2008) relataram altas porcentagens de As-i no arroz chinês, com uma média de 78 %. Torres-Escribano et al. (2008) relataram uma porcentagem média de 62 % de As-i para o arroz espanhol. Segundo Zhao, Zhu e Meharg (2013), tornou-se claro que o arroz é considerado uma fonte importante de As-i na dieta humana.

Diante dos efeitos tóxicos relatados decorrentes da exposição ao As e da sua presença em arroz, diversos órgãos como a Food and Agriculture Oganization (FAO), a United States Food and Drug Administration (FDA), a Food Standards Agency (FSA) e a European Food Safety Authority (EFSA) estão em constante discussão sobre a segurança deste alimento. Os riscos para a saúde humana relacionados com a presença de As nos alimentos foram avaliados pela EFSA (2009), chegando-se às principais conclusões:

- há necessidade urgente de realizar estudos de especiação de As;
- a quantidade de As-i na dieta deve ser reduzida;
- crianças menores de 3 anos são as mais expostas ao As-i.

Desde 1991, a FDA vem fazendo monitoramento da ocorrência de elementos tóxicos, incluindo o As, em uma variedade de alimentos (SOUZA et al., 2015). Em 2013, foram divulgados resultados de As-i em cerca de 1200 amostras de arroz e derivados provenientes de diversos países (FDA, 2013). A FDA declarou que os conteúdos encontrados não foram altos o suficiente para causar dano imediato à saúde, e que o próximo passo será avaliar o efeito na saúde em exposições crônicas (FDA, 2014). Pesquisadores da FDA descreveram, ainda, um método de análise para especiação química de As em arroz e produtos à base de arroz, com a finalidade de obter informações em relação ao conteúdo e ao tipo de espécie química (KUBACHKA et al., 2012).

Todos esses investimentos relatados em pesquisa e a mobilidade dos órgãos internacionais estão voltados não só para a coleta e análise de dados da ocorrência de As em arroz, que é o primeiro passo importante para assegurar o consumo deste alimento e seus derivados, mas também para especiação química de As, visando principalmente a determinação das formas inorgânicas e a sua monitoração (Souza et al., 2015). Este esforço internacional funciona como forma de alerta ao governo e às instituições de pesquisa nacionais quanto à necessidade de estudos aprofundados. Em 2014, o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), em parceria com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), lançou uma chamada para pesquisas em vigilância sanitária. A linha de pesquisa nº 5 desta chamada tinha como tema a avaliação de contaminantes e resíduos associados à produção de alimentos, tendo como objetivo a proposição de metodologia para quantificação/especiação de As-i em arroz nos dois sistemas (irrigado e de terras altas) e o levantamento de dados de ocorrência de As-i em arroz. Este fato comprova a recente preocupação do país quanto a este problema global. O Laboratório de Radioisótopos submeteu o projeto "Desenvolvimento de metodologia analítica para quantificação de arsênio inorgânico em arroz irrigado e de sequeiro", contudo, não foi selecionado.

De 2009 a 2012, no âmbito do "Centro Colaborador em Defesa Agropecuária (CCDA): Produção de Materiais de Referência Certificados e Organização de Ensaios de Proficiência de Resíduos e Contaminantes Inorgânicos", criado no Laboratório de Radioisótopos, CENA/USP, a partir de financiamento do Edital nº 64/2008 do MAPA/CNPq em parceria com Embrapa Pecuária Sudeste, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" e Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão preto, foram produzidos materiais de referência de diferentes matrizes vegetal (soja, arroz, tomate, forrageira e farelo de trigo), animal (sangue e tecido de carneiro) e mineral (adubo fosfatato e suplemento mineral). O Laboratório de Radioisótopos,

avaliou a ocorrência e quantidade de As em 51 amostras de arroz coletadas no varejo da cidade de Piracicaba, provenientes de diversos estados do país, para posterior produção de material de referência de arroz. Desta maneira, o presente projeto se insere na mesma linha de pesquisa do CCDA, dando continuidade aos estudos levantados.

2.9 Efeitos do arsênio na planta de arroz

O acúmulo de As nas partes das plantas de arroz, geralmente, segue a sequência raiz > palha > farelo > grão (LI et al., 2012; Rahman et al., 2007). Durante a absorção de elementos químicos do solo por meio de transportadores, as plantas podem absorver elementos tóxicos. O AsV encontra seu caminho nas plantas através dos transportadores de fosfato (PHTs) e por meio de diferentes proteínas PHT (CATARECHA et al., 2007; ZHAO et al., 2010; MENDOZA-CÓZATL et al., 2011; WU Z. et al., 2011). Imediatamente após sua captação, o AsV converte-se em AsIII pela ação da enzima arsenato-redutase (AR) (SHRI; CHAKRABARTY, 2015), que pode ser quelado a ligantes de tiol tais como glutationa ou fitoquelatinas (PCs) e armazenado nos vacúolos como mecanismo de desintoxicação (TRIPATHI et al., 2007). Parte do AsIII ainda pode sofrer efluxo para o meio através dos canais de aquaporina Lsi1 ou ser transportado para o xilema através dos canais de aquaporina Lsi2 (SOUZA et al., 2015).

Em condições anaeróbias do solo, o AsV é reduzido a AsIII, molécula análoga à do ácido silícico, que pode ser transportada para o interior da planta através de aquaporinas de várias classes, predominantemente através da classe de proteína nodulina tipo 26 (NIP) e de canais de aquaporina Ls1 e Ls2 que são transportadores de silício (ZHAO et al., 2010; MOSA et al., 2012). Embora em baixas concentrações, as espécies orgânicas de As (MMA e DMA) podem estar presentes no solo e também serem absorvidas pelas raízes através dos canais Lsi1 (LI et al., 2009).

A eficiência de absorção pelas raízes de espécies inorgânicas é relativamente maior que de espécies orgânicas. Porém, a eficiência de translocação através do xilema e floema parece ser maior para espécies metiladas (RAAB et al., 2007). Um estudo realizado por Carey et al. (2011) sugere que o floema é a principal rota de transporte de AsIII para os grãos, enquanto para DMA, floema e xilema são igualmente importantes. As diferenças na mobilidade de As-i e As-o também são visíveis em seu padrão de distribuição no grão. No arroz integral, o farelo contém principalmente As-i, enquanto o endosperma contém principalmente DMA (SUN et al., 2009).

Os mecanismos de translocação para os grãos ainda não estão bem elucidados (WILLIAMS et al., 2005; TORRES-ESCRIBANO et al., 2008; NORTON et al., 2013).

Uma vez no interior da planta, o As pode afetar seu crescimento e produtividade. Vários estudos mostram que a presença acentuada de As reduz significativamente a altura da planta, número de perfilhos, biomassa da parte aérea, rendimento de grãos e palha (ABEDIN; FELDMANN; MEHARG, 2002; HOSSAIN et al. 2007; ISLAM et al, 2004). O AsIII se liga a grupos sulfidrila na planta, causando o desacoplamento do fosfato da adenosina tri-fosfato e peroxidação lipídica, com geração de radicais livres (TRIPATHI et al., 2012; KUMAR et al., 2015; SOUZA et al., 2015). A desintoxicação pode ser realizada pela planta através de uma reação com fitoquelatinas, o que resulta em complexos AsIII–fitoquelatina, que são, então, sequestrados nos vacúolos (BRIAT, 2010).

2.10 Estratégias de mitigação de arsênio em arroz

Algumas estratégias agronômicas são aplicadas a fim de minimizar o acúmulo de As pelas plantas e grãos de arroz, incluindo manejo da água de irrigação, fertilização mineral para precipitação do As ou competição com o elemento, e, por fim, a biorremediação. Cabe ressaltar que a avaliação de diferentes cultivares na absorção do elemento tóxico e melhoramento genético também são estratégias relevantes, e, por fim, o processamento, preparo e cozimento do arroz contribuem na diminuição de ingestão de As (HAMMAD, 2017).

A fertilização com Fe, P e Si, por exemplo, pode diminuir a absorção de As pela planta de arroz, que é semi-aquática e possui extenso aerênquima em suas raízes. Para lidar com as condições anaeróbias do solo, o aerênquima das raízes do arroz libera O_2 para a rizosfera. Este fenômeno é chamado perda radial de oxigênio e varia de cultivar para cultivar, além de depender da disponibilidade de água e de O_2 no solo (COLMER et al., 2006). Devido à liberação do O_2, o ferro ferroso (Fe2+) é oxidado em ferro férrico (Fe3+) e resulta na formação de placas de ferro de cor laranja na superfície das raízes. Os óxidos e hidróxidos de Fe são sorventes fortes de As e, portanto, a placa de ferro torna-se um grande sequestrador de As, predominantemente a espécie AsV (LIU et al., 2006; SEYFFERTH et al., 2010). A aplicação exógena de ferro metálico e óxido de Fe no campo de arroz reduz significativamente a conteúdo de As nos grãos, em 51 % e 47 %, respectivamente (MATSUMOTO et al., 2015).

Há, pelo menos, três fatores que controlam o efeito do P na mobilização de As do solo e sua absorção pela planta de arroz: a competição entre o AsV e o P nos sítios de adsorção do

solo; a competição de P inorgânico (Pi) nos sítios de absorção das raízes; a função do Pi na translocação de As da raíz para a parte aérea (LEE et al., 2016). Já que ambos competem pelo mesmo transportador, a presença de Si pode diminuir a absorção de AsIII (SANGLARD et al., 2014).

Das estratégias atualmente existentes, a mais efetiva talvez seja a de manejamento e controle da água no arroz irrigado/alagado. Além de economia considerável, a condição de oxidação no solo consequentemente dificulta a redução de AsV para AsIII, sendo esta a espécie mais solúvel, biodisponível e tóxica (TAKAHASHI et al. 2004). O incentivo ao melhoramento genético de cultivares que não precisem da condição de alagamento, a fim de obtenção de boa produtividade, auxiliaria na mitigação do problema. Além disso, a irrigação intermitente pode diminuir a absorção de As pelas plantas de arroz em comparação com o alagamento contínuo (BAKHAT et al., 2017).

Os microrganismos desempenham um papel importante na biogeoquímica nos solos. Estes organismos podem aumentar ou diminuir o conteúdo de minerais no meio através de vários mecanismos, como sorção, mobilização, precipitação e redox, transformação e metilação (HUANG, 2014). O uso de micorrizas como estratégia de baixo custo tem sido recomendado, já que o fungo reprime a expressão dos transportadores Lsi1 e Lsi2 (CHEN et al., 2012). Outros microorganismos como Aspergillus glaucum, Candida humicola, Scorpularipsis brevicaulis, Gliocladium roseum, Penicillium gladioli e Fusarium são exemplos de fungos capazes de biotransformar o As em trimetilarsina volátil através de uma redução e metilação do As-i (SOUZA et al., 2015).

Por fim, o processamento e o cozimento do arroz também auxiliam na diminuição do elemento tóxico. Sabe-se que o arroz polido contém menos As se comparado ao integral ou parboilizado. Muitos estudos relataram uma diminuição significativa de As no arroz integral e polido após várias lavagens com troca de água. Recentemente, um estudo de Naito et al. (2015) relatou que lavar três vezes os grãos pode reduzir 71-83 % do As total e inorgânico no arroz polido.

2.11 Determinação de arsênio em arroz

Em 2009, um estudo realizado no Laboratório de Radioisótopos avaliou a ocorrência de As total em 51 amostras de arroz coletadas no varejo da cidade de Piracicaba, SP, provenientes de diversos estados do país. Foi constatado que as amostras procedentes do Rio Grande do Sul,

onde há predomínio do cultivo do arroz irrigado por inundação, apresentaram as maiores frações de massa de As para todos os tipos de arroz, destacando-se o integral (200 a 500 μg/kg) e o parboilizado (200 a 300 μg/kg) (ELIAS et al., 2011).

Em outro estudo realizado por Batista (2012) na Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, amplamente divulgado por detectar a presença de As em amostras de arroz brasileiro, constataram-se quantidades moderadamente elevadas, cerca de 220 μg/kg de As total, dos quais 60 % encontravam-se na forma inorgânica. Considerando a média de As total nas amostras de arroz e o consumo de arroz por habitante (cerca de 37 kg per capita no Brasil), a ingestão diária de As por um indivíduo é de cerca de 20 μg. Para o As-i, essa ingestão chega a 12 μg por dia (SOUZA et al., 2015).

Fraga (2013), na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, também efetuou um estudo com amostras de arroz brasileiro de diversos tipos comerciais coletadas no varejo do Rio Grande do Sul, e cultivadas em sistema irrigado. Foram determinados elementos considerados tóxicos, como As, Cd e Pb. No caso específico do As, o arroz do tipo integral apresentou as maiores quantidades. Além disso, foi realizada a especiação do As para determinação das espécies orgânicas MMA e DMA, e das espécies inorgânicas AsIII e AsV, avaliando várias formas de extração ácida. Já Cavalcante (2014), na Universidade Federal da Bahia, determinou As e Se em alguns alimentos por fluorescência atômica com geração de hidretos (HGAFS), encontrando As variando de 0,12 a 0,47 μg g^{-1} em três tipos de arroz (branco, parbolizado e integral) provenientes do varejo da cidade de Salvador, BA. Pinheiro (2016) trabalhou na determinação de As total e inorgânico em sucos de frutas e arroz, em que três amostras de diferentes tipos de grãos de arroz apresentaram conteúdos superiores ao máximo tolerável de 0,30 mg/kg de As total estabelecido pela ANVISA (2013).

Cerveira (2015) estudou um método analítico a partir de espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS) para determinação de espécies de As em 13 amostras de arroz de diferentes tipos provenientes do RS, em que o As-i variou de 54 ± 4 μg/kg no arroz branco polido a 169 ± 5 μg/kg no arroz vermelho integral. Martins Júnior (2017) fez o estudo da biocessibilidade in vitro do As em arroz e também o acúmulo do contaminante em tecidos de camundongos, demonstrando alta bioacessibilidade das formas inorgânicas e a concentração do elemento na bexiga, pelo, rim, baço, testículo, pele e fígado. Costa (2018) propôs um novo método analítico de especiação química de As por meio da extração em fase sólida baseada em sal de amônio quaternário e in situ (ISQAS-SPE). Rosa (2018) estudou o desenvolvimento de método para especiação de As em derivados líquidos de arroz.

A quimiometria, definida como a interação entre testes estatísticos e dados de origem química (KUMAR et al., 2014), tem sido empregada em estudos de arroz. Lopes (2014) realizou a caracterização de amostras de arroz produzido e comercializado em Portugal, em relação à ocorrência de As e de aminoácidos. Nesse estudo, com 39 amostras de arroz de vários tipos comerciais e procedências, foram aplicadas análises quimiométricas para investigar possíveis correlações entre os parâmetros avaliados, e também detectar diferenças entre os arrozes estudados. Ferramentas como teste t de Student e Cluster Analysis foram aplicadas. O autor não encontrou diferenças significativas de As entre as amostras.

Em estudo realizado na Comunidade Europeia (Calle et al., 2011), buscou-se avaliar se a determinação de As-i em arroz depende do método de análise. Atendendo ao requerimento da Direção Geral da Saúde e Consumidores da Comissão Europeia, o laboratório de referência da União Europeia para Metais Pesados na Alimentação Humana e Animal, com o apoio do Programa Internacional de Avaliação de Medição (IMEP), organizou o ensaio de proficiência (PT) IMEP-107 para a determinação de As total e As-i em arroz, com o objetivo de avaliar o estado da arte da capacitação analítica para a determinação do As total e inorgânico em arroz. Os valores de referência para o IMEP-107 foram providenciados por um grupo de sete laboratórios experts no assunto, selecionados com base na experiência prévia de determinação de As total e especiação de As. Os métodos usados por esses laboratórios para preparação da amostra e determinação de As total e inorgânico englobaram diversos procedimentos de extração (água, ácida, básica, digestão enzimática) e detecção (ICP-MS, FI-HG-AAS, k_0-NAA, HPLC-ICP-MS e HR-ICP-MS). Não foram constatados problemas específicos relacionados com a determinação de As-i em arroz, observando-se performance satisfatória dos laboratórios. As principais conclusões do IMEP-107 foram que a concentração de As-i determinado em arroz não depende do método analítico empregado e que a introdução de um limite máximo para As-i em arroz não deveria mais ser adiada por questões puramente analíticas.

2.12 Especiação química de arsênio

A análise de especiação pode ser definida como a atividade analítica de identificação e medição de espécies químicas (IUPAC, 2006), que, juntas, correspondem à concentração total de um determinado elemento. É um estudo importante, já que a toxicidade e a biodisponibilidade de um elemento dependem, dentre outros fatores, do estado de oxidação e da forma como ele se encontra ligado (HUANG; ILGEN; FECHER, 2010).

As espécies químicas de As são determinadas por meio de três etapas fundamentais. O primeiro passo consiste em extrair todo o As de sua matriz, de forma que se desloque para uma solução; dessa solução, segue-se para a etapa de especiação. Nesse processo, as diferentes espécies químicas são separadas, isto é, são produzidas novas soluções, cada uma com um tipo específico de íon ou molécula que contenha As. Por fim, soluções com as espécies de As são analisadas por uma dada técnica analítica. Os resultados das análises são utilizados para o cálculo das quantidades das espécies de As e suas incertezas.

Atualmente, existem diversas metodologias para extração de As, porém nenhuma delas pode ser considerada ideal por dois motivos: não são capazes de recuperar satisfatoriamente o As da amostra; causam transformações (oxidações e reduções) nas espécies químicas durante o processo. Alguns estudos trazem para o caso específico do arroz a utilização de ácido nítrico (HNO_3) e HNO_3 com adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), seguidas de aquecimento assistido por micro-ondas ou blocos digestores, em temperaturas variando de 95°C a 100°C. Huang, Ilgen e Fecher (2010) estudaram métodos de extração de As para especiação em arroz, avaliando a extração ácida com HCl e HNO_3 com e sem adição de H_2O_2, e aquecimento por micro-ondas e bloco digestor, obtendo recuperação média de 90% do As total. Os autores ressaltaram que os melhores resultados foram obtidos com o uso de HNO_3 e bloco digestor. Sun et al. (2009) utilizaram HNO_3 a 1 % com digestão assistida por micro-ondas a 95ºC em produtos derivados de arroz. Já Narukawa et al. (2008) e Alava et al. (2012) avaliaram vários métodos de extração de As em arroz, sendo que a extração por micro-ondas utilizando água a 80º C por 30 minutos mostrou-se mais eficiente.

Em relação à separação das espécies químicas de As, métodos baseados em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), cromatografia gasosa, cromatografia por fluido supercrítico e eletroforese capilar têm sido bastante utilizados e estudados, acoplados a detectores como ICP-MS, espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS) e espectroscopia de absorção atômica por chama (FAAS). A utilização do acoplamento entre HPLC e ICP-MS tem se mostrado simples e eficiente em vários estudos de especiação química de As em arroz, pela sensibilidade, capacidade multielementar e amplo intervalo de linearidade (SOUZA et al., 2015).

2.13 Cádmio

O cádmio (Cd) é um metal tóxico e cancerígeno que ocorre naturalmente na crosta terrestre. Possui ampla aplicação industrial, além de fazer parte da composição de muitos fertilizantes feitos a partir de minérios de fostato (CENTRE FOR FOOD SAFETY, 2013). Conhecido como um dos principais poluentes ambientais, pode causar sérios efeitos na segurança alimentar e na saúde pública (URAGUCHI; FUJIWARA, 2012). Como o Cd é facilmente transferido do solo para plantas com alto fator de bioconcentração (SONG et al., 2015), a principal via de captação de Cd em humanos é a ingestão diária de alimentos (SATARUG et al. 2003; URAGUCHI; FUJIWARA, 2012; SEBASTIAN; PRASAD, 2014) como arroz, trigo, moluscos e mariscos (FIGUEROA, 2008). No caso do arroz, estudos mostram que as condições de cultivo aeróbio (de altitude) levam ao aumento do Cd em comparação com os sistemas de irrigação inundados (LI et al., 2009). Embora a cultura inundada favoreça o acúmulo de As, pode ser uma solução em áreas onde o solo tem uma alta quantidade de Cd (MEHARG; ZHAO, 2012).

A ingestão de Cd pode causar o desenvolvimento de, diabetes, hipertensão, câncer de pulmão, rim, bexiga, pâncreas, mama e próstata, disfunção renal e osteoporose (SATARUG et al., 2003; OMS, 2011b). A AFSA estabeleceu uma dose mensal admissível provisória (PTMI) de 25 μg Cd/kg de peso corporal (OMS, 2013). No Brasil, o limite máximo de Cd no arroz é de 400 μg/kg (ANVISA, 2013), enquanto o Reino Unido, através da Commission Regulation (UE) 1881/2006, estabeleceu um limite máximo de 200 μg/kg.

2.14 Análise por ativação neutrônica

A análise por ativação neutrônica (NAA) é uma técnica analítica isotópica específica para determinação de elementos químicos, e baseia-se na irradiação de uma amostra com nêutrons e posterior medição da atividade induzida. Ao ocorrer interação entre o nêutron incidente e o núcleo alvo, forma-se um núcleo composto instável, que transforma-se em um núcleo radioativo, liberando energia na forma de raios gama prontos, finalizando a reação nuclear de captura neutrônica. Por meio de decaimento radioativo, conforme a meia-vida característica, o radionuclídeo formado emite partículas beta e raios gama e se transforma em um núcleo produto, normalmente estável. A radiação gama emitida no decaimento radioativo é

detectada, permitindo a quantificação dos elementos químicos presentes na amostra (Figura 13) (EHMANN; VANCE, 1991; ALFASSI, 1994).

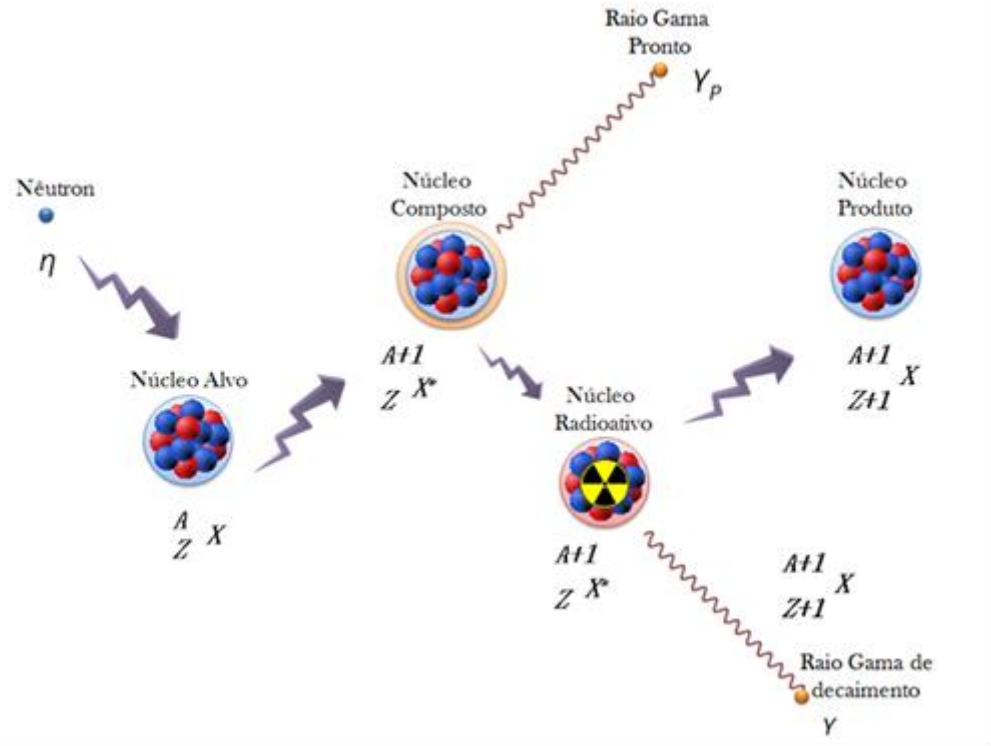


Figura 13. Processos físicos envolvidos na análise por ativação neutrônica
Fonte: Extraído de Kato (2014)

A NAA apresenta diversas modalidades, sendo a análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) a mais aplicada, por não submeter a amostra a qualquer tratamento químico. Tem como característica apresentar poucas fontes de erro quando comparada com outras técnicas analíticas (GREENBERG, 2008). Possibilita a determinação simultânea de vários elementos químicos em uma única análise com elevada precisão (BACCHI; FERNANDES; OLIVEIRA, 2000; BODE; FERNANDES; GREENBERG, 2000). Entretanto, a quantidade de elementos determinados varia conforme a matriz da amostra, condições de preparo, irradiação e detecção (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 1990).

Pelas características de elevado rigor metrológico, a NAA foi inicialmente considerada como potencial método primário de medição por Bode, Fernandes, Greenberg (2000). De acordo com o Consultative Committee for Amount of Substance: Metrology in Chemistry (CCQM), um método primário é definido como um método de medição que possui a mais alta qualidade metrológica, cuja operação pode ser totalmente descrita e compreendida, em que a incerteza de medição pode ser apresentada em termos do Sistema Internacional de Unidades

(SI), e os resultados são aceitos sem estarem referenciados a um padrão da grandeza medida. A NAA foi reconhecida oficialmente como método primário de medição na Reunião Anual do CCQM (BIPM, 2007). Este fato foi amplamente discutido em duas publicações que trazem a fundamentação teórica e a demonstração do desempenho da NAA como procedimento primário de medição (BODE; GREENBERG; FERNANDES, 2009; GREENBERG; BODE; FERNANDES, 2011).

2.15 Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado – ICP-MS

Segundo a IUPAC (2006), a Espectrometria de Massas (MS) é definida como sendo o estudo da matéria pela formação de íons em fase gasosa e posterior caracterização em Espectrômetro de Massas de acordo com a razão massa/carga, estrutura ou propriedades fisico-químicas. O resultado de uma análise por MS se dá pela formação de um espectro, em que a abscissa corresponde à razão entre massa e número de cargas do íon (m/z), e a ordenada relaciona-se à sua intensidade. O espectro de MS apresenta, além da m/z do composto de interesse, o sinal referente ao padrão isotópico do analito, que, por sua vez, é resultante do padrão isotópico dos átomos constituintes do composto. Com isso, essa informação pode ser utilizada para prever a presença de alguns átomos com padrões isotópicos bem característicos (IGLESIAS, 2019).

A espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado – ICP-MS vem sendo aplicada rotineiramente, desde sua introdução nos anos 80, na determinação da composição elementar dos mais diversos materiais (PRÖFROCK, 2012). É uma técnica que permite medições de elementos e seus isótopos em uma ampla faixa dinâmica no nível de subparte por trilhão, dependendo do elemento a ser analisado, além de ter excelente capacidade de rejeição de interferência. As vantagens do ICP-MS incluem limites de detecção muito baixos, velocidade de análise e um grande número de possíveis aplicações, além de não precisar necessariamente da presença de um operador durante todo o processo (BULSKA; WAGNER, 2016). Esta técnica instrumental une um plasma indutivamente acoplado como fonte de ionização com um espectrômetro de massa típico como meio de separar e detectar os íons gerados.

De maneira geral, uma amostra sob a forma de solução aquosa, é transformada num aerossol, através de um processo de nebulização, e transportada para o plasma por uma corrente de argônio. Uma câmara de nebulização garante que apenas as gotículas de aerossol com um

tamanho adequado cheguem até o plasma. No plasma, os elementos são atomizados e, em seguida, ionizados. Os íons produzidos são, então, extraídos do plasma através de dois cones, focados por um conjunto de lentes iônicas e enviados para o analisador de massas que separa os diferentes íons com base na sua relação massa/carga (relação m/z) (TAYLOR, 2001).

Apesar das inúmeras vantagens do equipamento, como ampla faixa de linearidade, alta sensibilidade, determinação simultânea de vários elementos químicos, as interferências espectrais ainda são um desafio. Diante disso, instrumentos baseados em quadrupolos equipados com células de reação/colisão vêm sendo desenvolvidos para melhoria das análises e resultados. Quadrupolos são analisadores de massas que consistem em quatro hastes ou eletrodos dispostos estrategicamente um em frente ao outro. À medida que os íons chegam ao quadrupolo, são filtrados de acordo com sua razão m/z. A razão m/z transmitida pelo quadrupolo é determinada pelas voltagens de radiofrequência (RF) e de corrente contínua (DC) aplicadas aos eletrodos. Essas tensões produzem um campo elétrico oscilante que funciona como um filtro de passagem de banda para transmitir o valor selecionado de m/z. Mais recentemente, os sistemas tripo-quadrupolo (ICP-QQQ) vêm sendo popularizados; nestes equipamentos, o primeiro quadrupolo seleciona os íons de interesse, o segundo quadrupolo pode ser utilizado como cela de colisão em que ocorre a fragmentação dos íons por dissociação induzida por colisão com um gás inerte (He, por exemplo), o que leva à diminuição de interferências poliatômicas, direcionando os íons ao terceiro quadrupolo. O segundo quadrupolo consiste na verdade, em um octapolo (BALCAEN et al., 2015).

O uso de um gás inerte apenas reduz interferências poliatômicas; quando um gás de reação (H_2 ou O_2) é aplicado no segundo quadrupolo, também é possível a eliminação de interferências isobáricas. Neste caso, a eliminação se dá por meio de duas vias: a conversão das espécies interferentes em uma nova espécie que não interfira mais; a conversão de um íon analito em um íon de produto de reação que pode ser determinado livre de interferência em outra relação massa/carga diferente (modo de deslocamento em massa) (ESPECTROSCOPY ONLINE, 2019).

No caso específico do As, cuja razão massa carga é de 75, poderão ocorrer interferências poliatômicas dos íons $^{40}Ar^{35}Cl^{+}$, $^{40}Ca^{35}Cl^{+}$, e sobreposição dos íons duplamente carregados $^{150}Nd^{+}$ e $^{150}Sm^{+}$. Utilizando somente um gás inerte de colisão (He), as interferências poliatômicas são reduzidas. Mas se há aplicação de um gás de reação, como, por exemplo, o O2, determina-se o íon produto da reação $^{75}As^{16}O^{+}$, com razão massa/carga de 91, com

eliminação das interferências poliatômicas e isobáricas (BALCAEN et al., 2015). A Figura 14 ilustra ambos os casos.

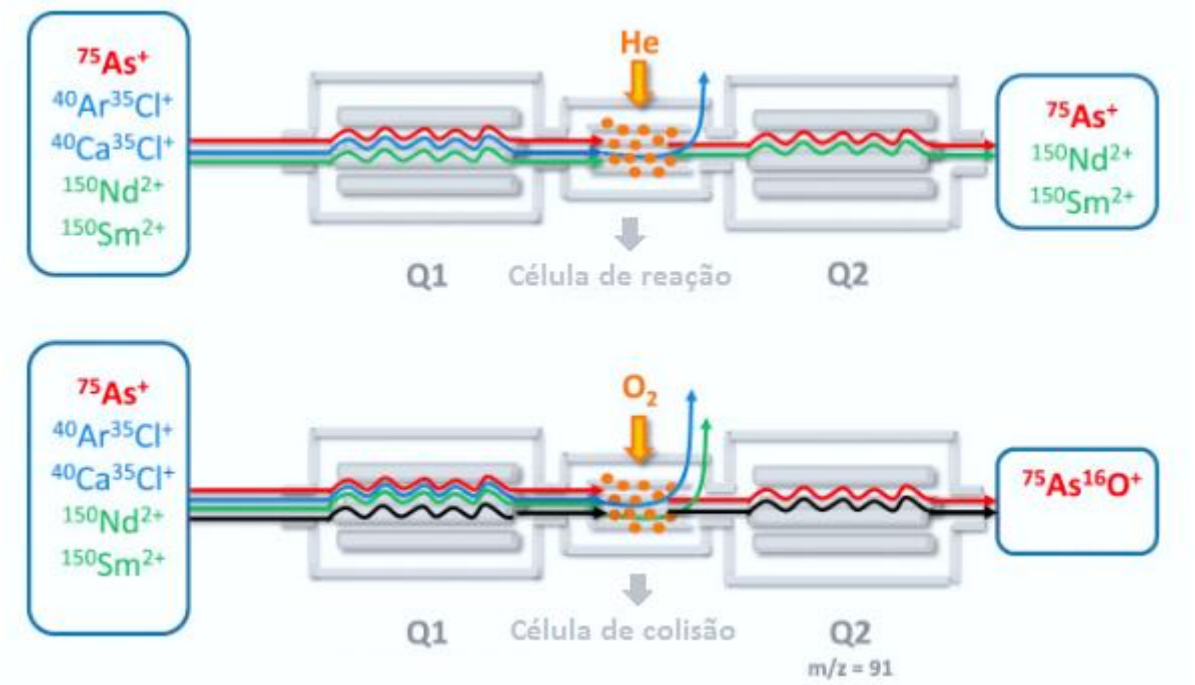


Figura 14. Exemplo de eliminação de interferências poliatômicas e isobáricas em um Sistema ICP-QQQ na determinação de As total.
Adaptado de: Balcaen et al., 2015

2.16 Cromatografia líquida de alta eficiência – HPLC

A cromatografia líquida de alta eficiência - CLAE (do inglês high performance liquid chromatography – HPLC), também conhecida como cromatografia líquida de alta pressão, é uma técnica utilizada para separação e identificação, com posterior detecção, de componentes de uma mistura. A técnica proporciona a grande vantagem de separação de um alto número de compostos similares contidos em uma solução, com eficiência, rapidez e detectabilidade. A Tabela 6 descreve as principais características e requisitos da CLAE, e a Tabela 7 traz algumas vantagens e desvantagens do uso da técnica, de acordo com Collins, Braga e Bonato (2006).

Tabela 6. Características e requisitos para análise em CLAE (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006)

Fator	**Característica**
Amostra	Solúvel na fase móvel
Tipos de amostras analisáveis	Líquidos e sólidos iônicos ou covalentes
Quantidades mínimas detectáveis	10-10g a 10-12 gb
Tempo de análise	Minutos até poucas horas
Eficiência da coluna	5000 – 25000 (colunas recheadas)
Capacidade analítica	Até 100 componentes por amostra
Dificuldade	Requer treinamento

Tabela 7. Vantagens e desvantagens da CLAE (COLLINS; BRAGA; BONATO,2006)

Vantagens	**Desvantagens**
Tempo reduzido de análise	Alto custo
Alta resolução	Ausência de um bom detector universal
Boa análise qualitativa	Necessidade de alta experiência do operador
Bons resultados quantitativos	
Boa detectabilidade	
Versatilidade	

A cromatografia é definida como um processo físico-químico de separação dos componentes de uma mistura através da distribuição desses componentes entre duas fases, uma móvel e uma estacionária. Durante a passagem de uma fase móvel pela fase estacionária, os componentes da mistura são distribuídos pelas duas fases de tal forma que cada um deles é particularmente e seletivamente retido pela fase estacionária, o que resulta em migrações diferenciais desses componentes, permitindo sua posterior detecção separadamente (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006). Conforme o nome já diz, em CLAE, a separação se dá por meio de uma fase móvel líquida contendo a amostra solubilizada, que irá passar pela fase estacionária previamente selecionada de acordo com os compostos de interesse, normalmente uma coluna fechada, onde ocorrerá a separação por diferentes mecanismos.

No caso específico das espécies de As-i (AsIII e AsV) e As-o (DMA e MMA), usualmente o mecanismo de separação será a troca aniônica. Neste tipo de mecanismo, a fase estacionária da coluna é um tipo de fase ligada com um grupo amina quaternária, carregada positivamente; as espécies de As negativamente carregadas serão retidas na coluna por troca aniônica e posteriormente eluídas por um ânion concorrente presente na fase móvel (Chen et al., 2006). Este método é descrito pela Food and Drug Administration dos EUA (FDA) em sua metodologia validada para especiação de As em arroz (SOUZA et al., 2015).

O tópico do acoplamento da CLAE com espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) usado na análise geral de especiação foi revisado extensivamente na literatura (SCHÖPPENTHAU; LOTHAR; DUNEMANN, 1994; MICHALKE, 2002; SZPUNAR; LOBINSKI, 2003; POHL; PRUSISZ, 2004; FRANCESCONE; SPERLING, 2005; AGILENT, 2007; MAHER et al., 2012; MICHALSKI et al., 2013; MARCINKOWSKA; BARAŁKIEWICZ, 2016). O ICP-MS oferece várias vantagens para a detecção de análise de especiação geral sobre outros detectores mais tradicionais, incluindo: detecção multielementar e multi-isótopo e, mais importante, alta sensibilidade junto com uma ampla faixa dinâmica linear de detecção. Embora o arsênico seja monoisotópico, o ICP-MS oferece um sistema de detecção ideal para a análise da especiação de As devido à sua alta sensibilidade (RAY et al., 2004).

A interface do detector ICP-MS e da HPLC é relativamente simples. O ICP-MS é projetado para matrizes de amostras líquidas; conectar uma coluna de HPLC a este nebulizador oferece poucos problemas. A vazão de 1 ml/min de uma coluna de HPLC analítica corresponde à vazão habitual dos nebulizadores pneumáticos habitualmente utilizados para ICP-MS (MA et al., 2014). Algumas limitações estão relacionadas à interferência de íons poliatômicos, como é o caso do $^{40}Ar^{35}Cl^{+}$ (mesma m/z do $^{75}As^{+}$) (SOUZA et al., 2015).

3 METODOLOGIA

3.1 Amostragem

Amostras de arroz foram coletadas diretamente de produtores certificados para que a informação fosse garantida em relação a cultivar, local e sistema de produção. A coleta abrangeu as principais regiões produtoras do Brasil Mato Grosso, Rio Grande do Sul e Santa Catarina e sistemas de produção irrigado e de sequeiro. Em um levantamento prévio, realizado junto à Embrapa Arroz e Feijão, Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (EPAGRI) e Ricetec, identificaram-se as cultivares mais plantadas nos três estados. Quando as cultivares de interesse não se encontravam disponíveis, outras foram selecionadas. A Tabela 8 mostra a relação das 48 amostras de 17 produtores diferentes, enquanto as Figuras 15, 16 e 17 trazem a localização exata da amostragem.

Tabela 8. Amostras de arroz certificado

Estado	Sistema de produção	Tipo	Grupo	Cultivar	Amostras
Mato Grosso	Sequeiro	Integral	Japonica	Esmeralda	3
				Sertaneja	4
				AN Cambará	1
				ANA 6005	1
Rio Grande do Sul	Irrigado	Integral	Indica	Guri Inta	8
				Puitá Inta	8
				IRGA 424	6
				IRGA 424 RI	6
Santa Catarina	Irrigado	Integral	Indica	Tio Taka	3
				Andosan	2
				Epagri 109	4
				SCS 112	1
				118 Marques	1
TOTAL					48

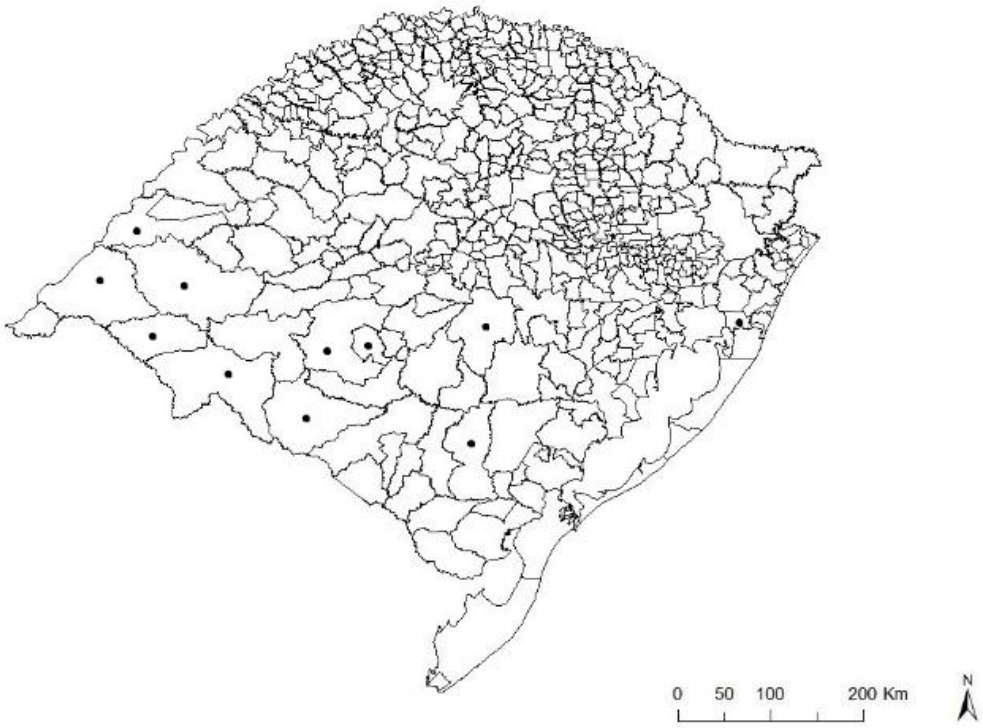


Figura 15. Pontos amostrais no Rio Grande do Sul

Figura 16. Pontos amostrais no Mato Grosso

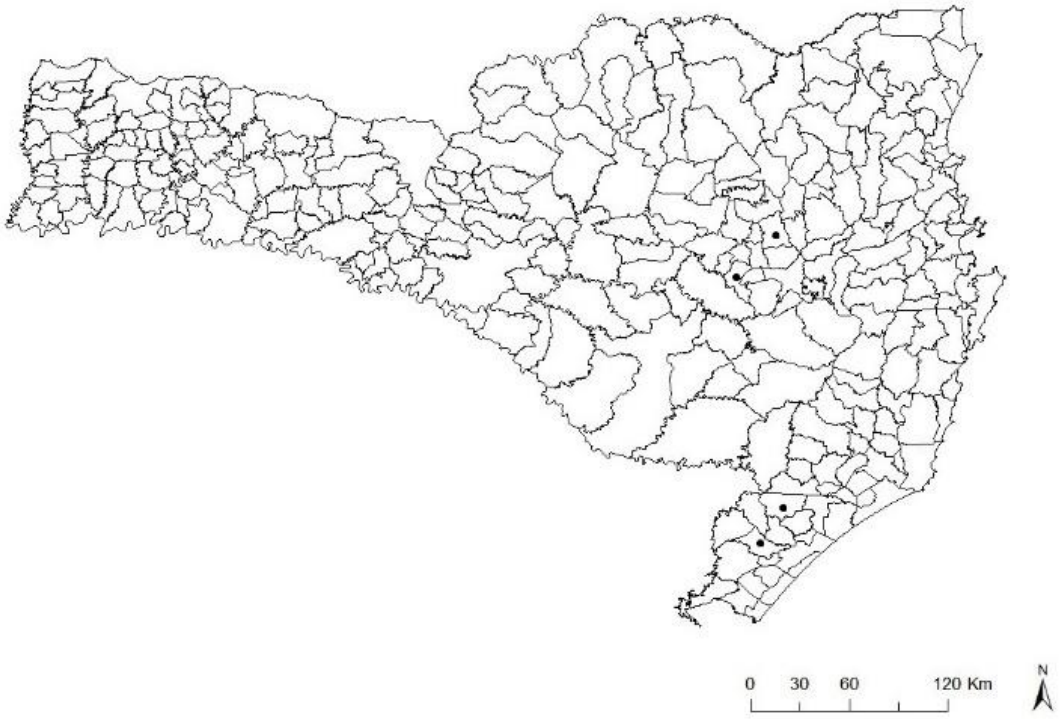


Figura 17. Pontos amostrais em Santa Catarina

3.2 Descascamento

O descascamento do arroz foi realizado no equipamento Yanmar ST 50 no Departamento de Genética da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" – ESALQ/USP. As amostras de arroz integral e de casca de arroz foram acondicionadas em embalagens plásticas, identificadas e armazenadas em condições controladas de temperatura, umidade e luminosidade (Figura 18).

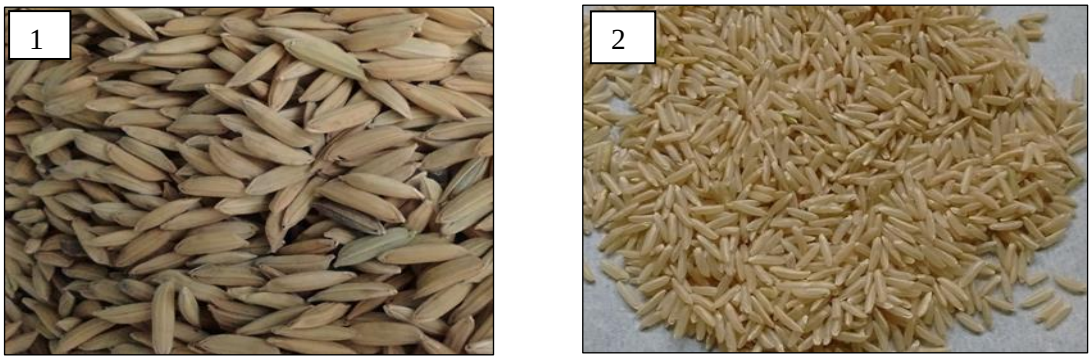


Figura 18. Amostra de grãos de arroz em casca (1) e integral (2)

3.3 Estudo de preparo de amostra

Devido à volatilidade do As, o processo de pré-preparo das amostras (secagem, moagem e armazenamento) é de fundamental importância, uma vez que pode haver perdas e/ou a conversão de espécies químicas (MELLO et al., 2016). Assim, foi elaborado um estudo para comparação de três métodos de secagem (estufa a 50°C por 12 h, liofilização por 24 h e nenhuma secagem) e moagem (moinho de rotor e moinho de impacto, ambos de aço inoxidável, e moinho de bolas de alumina) de duas amostras de arroz previamente coletadas e uma amostra de arroz integral adquirida no comércio da cidade de Piracicaba, SP, totalizando 27 tratamentos. As amostras foram posteriormente avaliadas por NAA para quantificação de As total, conforme procedimento do item 3.4. Os resultados obtidos foram utilizados para tomada de decisão em relação ao preparo das amostras de arroz (secagem e moagem) com maior preservação do arsênio.

3.4 Secagem

Conforme definido após estudo preliminar, as amostras de arroz foram secas em estufa com circulação de ar a 50° C por 8 h. A umidade residual média das amostras foi de 6,9 %, determinada em subamostras de 1 g secas em estufa a 80° C por 6 h.

3.5 Moagem

As amostras foram processadas em moinho criogênico. Após a moagem, foram inseridas em frascos de polietileno tipo âmbar, identificadas e armazenadas em freezer com temperatura

média de -25 °C para posterior análise. A sequência de processamento das amostras pode ser verificada na Figura 19.

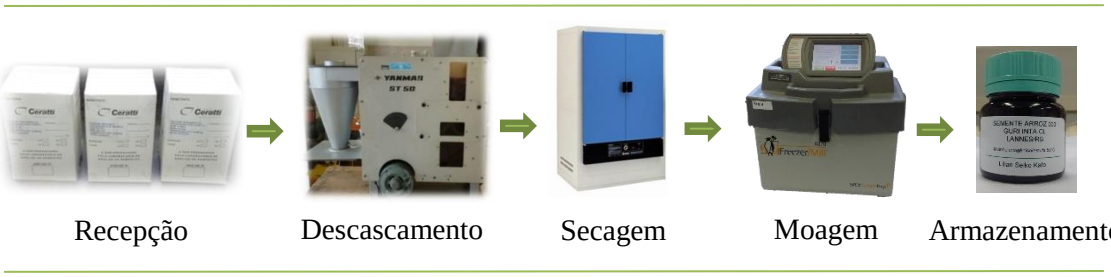


Figura 19. Sequência de preparo das amostras de arroz

3.6 Determinação de As e demais elementos químicos por NAA

3.6.1 Preparo e irradiação

Para caracterização química das amostras de arroz utilizando NAA, porções analíticas de 300 mg do material previamente seco e moído foram pesadas diretamente em cápsulas de polietileno de alta pureza fabricadas pela Posthumus Plastics, localizada em Beverwijk, Holanda. Após serem lacradas com bastão de quartzo, as amostras foram divididas em lotes. Para controle da qualidade analítica, em cada lote de amostras foram adicionados os materiais de referência SRM 1568a Rice Flour, produzido pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST), e CRM-AGRO C1001a – Arroz Integral, produzido pelo CRM-Agro Materiais de Referência para Agricultura, Pecuária e Toxicologia, Laboratório de Radioisótopos – CENA. Cápsulas vazias (branco analítico) foram adicionadas para a detecção de elementos químicos constituintes da matriz do polietileno. Junto com cada cápsula, foram intercalados dois fragmentos de 10 mg de fio de liga de Ni-Cr com composição química conhecida e homogeneidade comprovada (FRANÇA et al., 2003) para monitoração do fluxo de nêutrons térmicos.

Os lotes contendo as amostras encapsuladas foram enviados ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, da Comissão Nacional de Energia Nuclear (IPEN/CNEN), São Paulo, para serem irradiados durante 4 h, sob fluxo de nêutrons térmicos da ordem de 1 x 10^{13} cm^{-2} s^{-1}, no reator nuclear de pesquisas IEA-R1 (Figura 20).

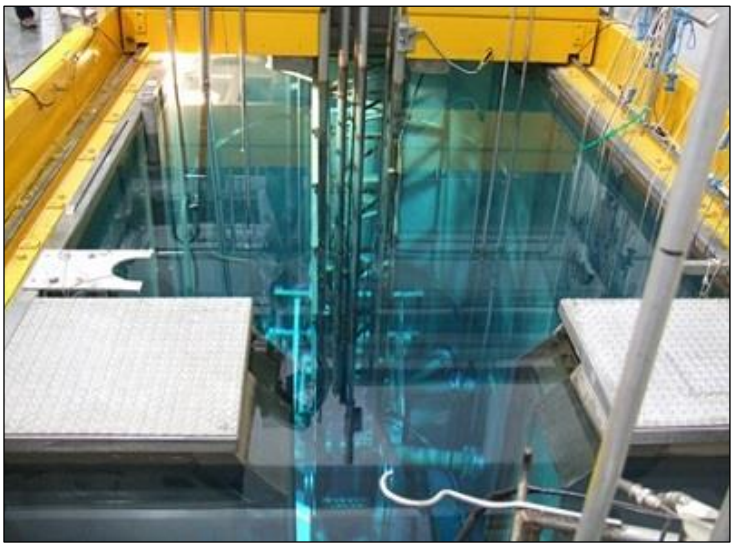


Figura 20. Reator nuclear de pesquisas IEA-R1 – IPEN, São Paulo
Fonte https://www.sbpmat.org.br/pt/tag/iea-r1/

3.6.2 Detecção e cálculos

A atividade induzida nas amostras irradiadas foi medida por espectrometria gama de alta resolução no Laboratório de Radioisótopos, empregando detectores de germânio hiperpuro fabricados pela ORTEC, GEM45190 e GEM50P4 com eficiências relativas de 45 e 50 % no fotopico de 1332 keV do ^{60}Co, respectivamente. Para permitir a detecção de radionuclídeos com diferentes meias-vidas, foram realizadas quatro medições, com tempos de decaimento aproximados de 3, 6, 12 e 30 dias, devido às diferentes meias-vidas dos elementos de interesse. Após deconvolução dos espectros de radiação gama, as frações de massa dos elementos químicos foram calculadas pelo método k_0 conforme procedimento descrito em Bacchi et al. (2000). A avaliação dos espectros e os cálculos das frações de massa foram realizados pelo programa de computador Quantu (BACCHI; FERNANDES, 2003). A amostra irradiada e inserida no frasco para detecção e a sala de detecção no Laboratório de Radioisótopos são vistas na Figura 21.

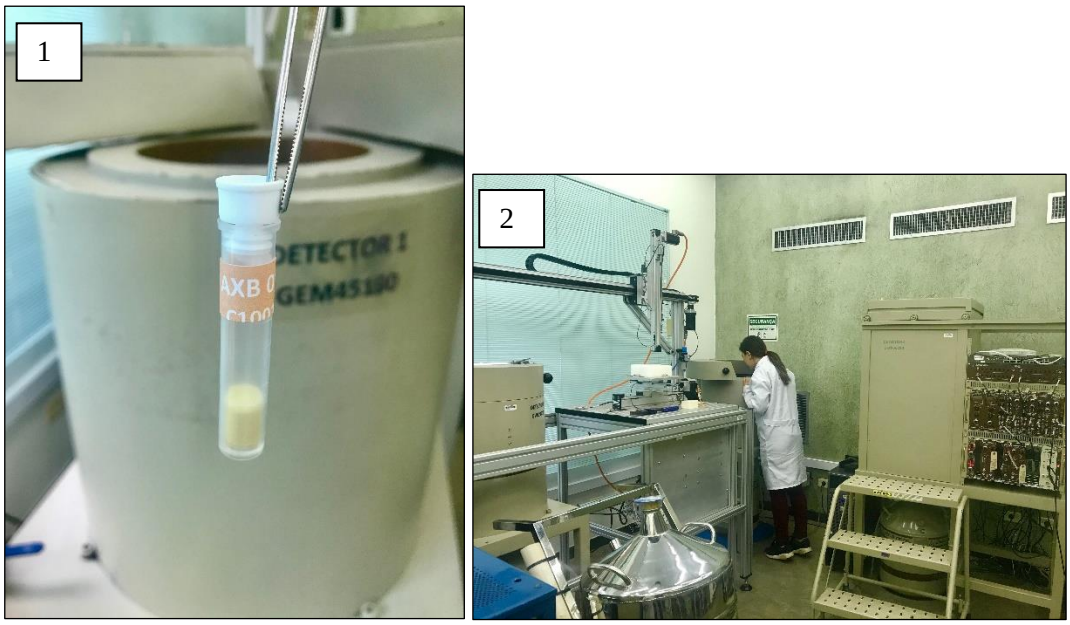


Figura 21. Amostra de arroz após irradiação (1) e sala de detecção do Laboratório de Radioisótopos (2)

4 DOUTORADO-SANDUÍCHE NA UNIVERSITY OF ABERDEEN, ABERDEEN, ESCÓCIA

Durante o período de abril a setembro de 2017, foi realizado um doutorado-sanduíche no Trace Elements Speciation Laboratory – TESLA, localizado na University of Aberdeen, Aberdeen, Escócia, sob a supervisão do Prof. Dr. Joerg Feldmann. As atividades desempenhadas consistiram na determinação de As total e Cd por espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) e determinação de espécies de As por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas (HPLC-ICP-MS) nas amostras de arroz. A metodologia utilizada e os resultados são descritos a seguir.

4.1 Determinação de As e Cd por ICP-MS

O processo de digestão e as determinações realizadas por ICP-MS foram feitas de acordo com a metodologia proposta por Williams et al. (2007). Amostras de 100 mg foram digeridas diretamente em frascos de polipropileno de 50 mL (Corning) em um sistema de micro-ondas CEM Mars 5, usando 2 mL de HNO_3 concentrado a 70 % (v/v) e 1 mL de água ultrapura (Milli-Q). A temperatura durante a digestão foi aumentada para 55℃, depois para 75℃ e, finalmente, para 95℃ por 30 min. Brancos e materiais de referência certificados também foram incluídos. Após a digestão, as amostras foram diluídas com 10 mL de água ultrapura (Milli-Q).

A determinação de As e Cd foi realizada por ICP-MS Agilent Technologies 8800. Todas as condições de operação do ICP-MS foram descritas na Tabela 9. O ródio (Rh; 10 μgL^{-1}) foi lido em uma linha externa como padrão interno e H_2/O_2 foi usado como gás de reação. O material de referência certificado SRM 1568a Rice Flour foi usado para validar a análise. Correções para interferências de $Ar^{40}Cl^{35}$ não foram consideradas necessárias para as amostras analisadas (WILLIAMS et al., 2005). A Figura 22 mostra os equipamentos utilizados na determinação.

Tabela 9. Condições de operação do ICP-MS

Descrição	**Condição**
Plasma	
Fluxo de argônio	15 L/min
Potência de RF	1500 W
Gerador de RF	1.80 V
Taxa de fluxo do gás nebulizador	1.18 mL/min
Célula	
Taxa de fluxo do gás ($H_2/0_2$)	3.7 mL/min
Energia de discriminação	-7.0 V
Tempo de espera	2 ms

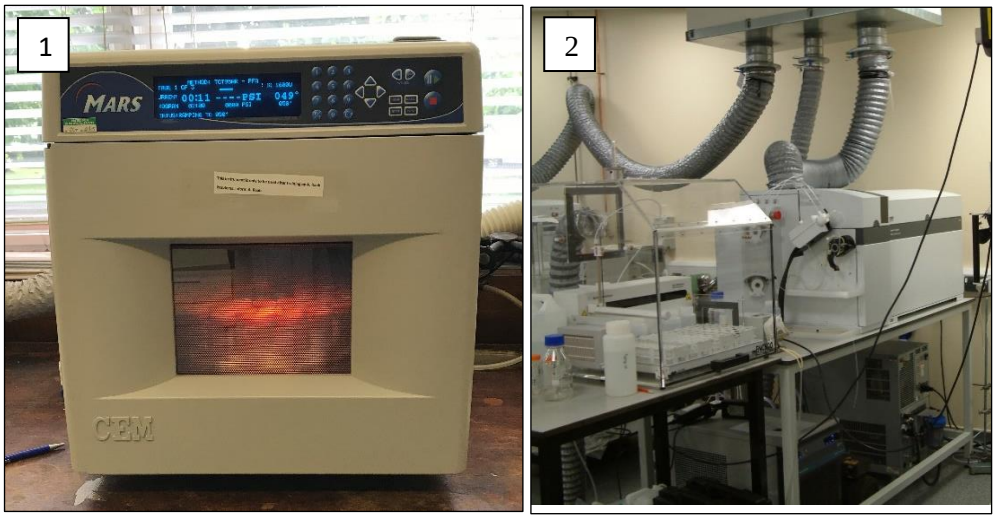


Figura 22. Micro-ondas Mars 5 utilizado na digestão de amostras de arroz (1) e ICP-MS 8800 utilizado para determinação de As e Cd (2)

4.2 Especiação de arsênio

A especiação de As foi feita por HPLC-ICP-MS em 24 amostras que apresentaram as maiores frações de massa de As total. Uma porção analítica de 200 mg da amostra foi adicionada a um frasco de polipropileno de 50 mL (Corning) com 10 mL de aristar HNO_3 1% e H_2O_2 1 % (v/v), seguido de extração assistida por micro-ondas CEM Mars 5, usando o mesmo programa de aquecimento para determinação de As total. O H_2O_2 oxida AsIII em AsV, melhorando a resolução cromatográfica já que o AsV elui a uma distância considerável das espécies DMA e MMA.

De acordo com metodologia proposta por Williams et al. (2005), após a extração, o sobrenadante foi centrifugado usando uma centrífuga Eppendorf Minispin e 600 µL transferidos para frascos de HPLC. As espécies de As foram identificadas e quantificadas usando HPLC (Agilent 1290 HPLC) ICP/MS (Agilent Technologies 8800) (Figura 23). O equipamento de HPLC foi ligado a uma coluna de troca aniônica PRP X 100 Hamilton. A fase móvel consistiu em tampão de carbonato de amônio (30 mM, pH 9,2). Rh (0,01 mg/kg) em ácido nítrico a 1% (v/v) foi adicionado durante a análise como um padrão interno. O CRM NIST 1568a Rice Flour e ERM-BCR 211 Rice Flour foram utilizados ao longo de todas as determinações de especiação. Soluções contendo quantidades conhecidas de DMA (0,1 µg/kg a 20 µg/kg) foram preparadas a partir de padrão estocado e submetidas a HPLC-ICP-MS sob as mesmas condições que os sobrenadantes. As áreas de pico dessas medições foram usadas para construir uma curva de calibração. Padrões de espécies individuais DMA, MMA e As (V) (10 µg/L) foram usados para identificação de espécies por tempo de retenção, que foi de 3 min para DMA, 4 min para MMA e 6 min para As (V). Áreas de pico foram usadas para quantificação das espécies de As. Três amostras (10 %) foram digeridas em triplicata e medidas. Cada lote analítico continha também brancos analíticos.

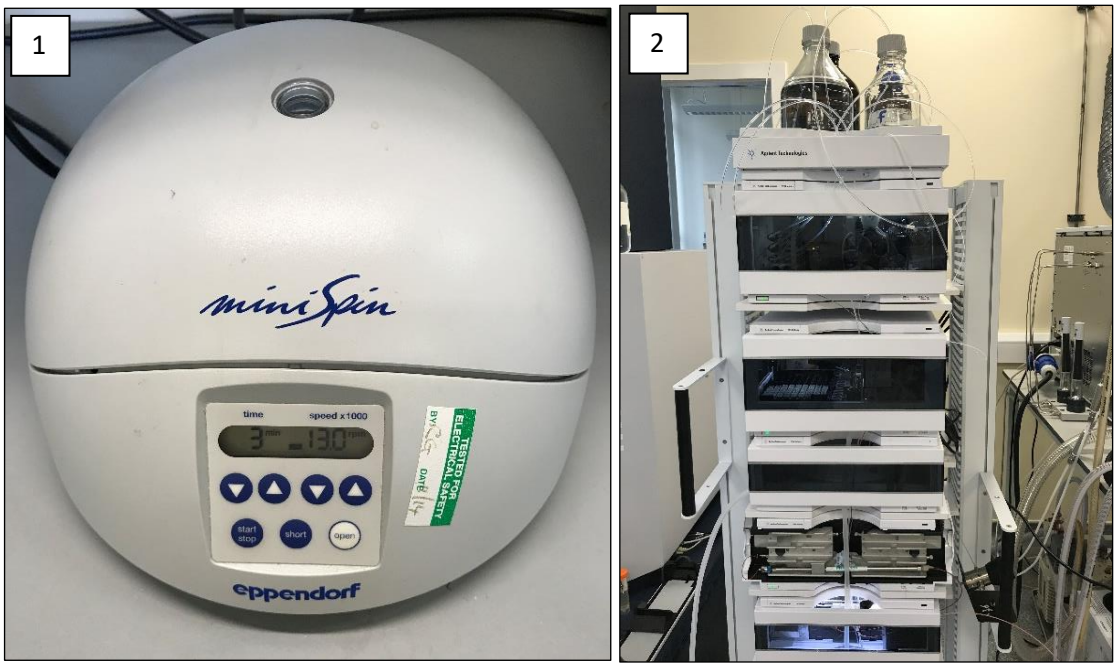


Figura 23. Centrífuga Eppendorf Minispin (1) e Agilent 1290 HPLC (2)

4.3 Análise estatística

Os testes estatísticos foram realizados utilizando o Sistema de Análise Estatística SAS. A normalidade e homoscedasticidade dos dados foram testadas antes da análise de variância (ANOVA) ser aplicada para verificar diferenças significativas entre a composição dos grãos de arroz de diversas cultivares e origens em nível de confiança de 95% ($p<0,05$). A ANOVA fatorial foi usada para identificar possíveis interações significativas entre as duas variáveis independentes (cultivar e origem) na composição elementar do arroz. Na presença de interação significativa, a avaliação dos resultados requer uma comparação dos níveis de uma variável dentro dos níveis fixos de outra variável. Os elementos químicos com diferenças significativas identificados pela ANOVA foram avaliados pelo novo teste de múltiplas frequências de Duncan (MONTGOMERY, 1997; BEWICH; CHEEK; BALL, 2004; ROCHA et al., 2012). A análise de componentes principais (PCA) foi usada para selecionar um subconjunto de elementos (componentes) que tiveram a maior contribuição para a variação entre grãos de arroz de diferentes cultivares e origem, usando o método de Ward com distâncias euclidianas (GRANATO; CALADO; JARVIS, 2014; XUE et al., 2011).

Finalmente, a análise de cluster (CA) foi aplicada usando os principais componentes do PCA. A CA é uma análise de dados exploratória que pode ordenar amostras em um dendrograma, onde amostras com as maiores semelhanças são agrupadas, enquanto amostras com pequenas semelhanças são amplamente separadas (JOLLIFFE; CADMA, 2016). PCA e análise de cluster foram realizadas usando o software Statistica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudo de preparo de amostra

Os resultados para As nas amostras do estudo preliminar estão na Figura 24. As maiores frações de massa foram encontradas nas amostras liofilizadas. A princípio, o moinho de bolas demonstrou ser o que mais causa perdas do analito. Apesar de todos os moinhos estudados apresentarem aquecimento devido à fricção, quando o material não foi seco, o aquecimento tornou-se mais elevado durante a moagem.

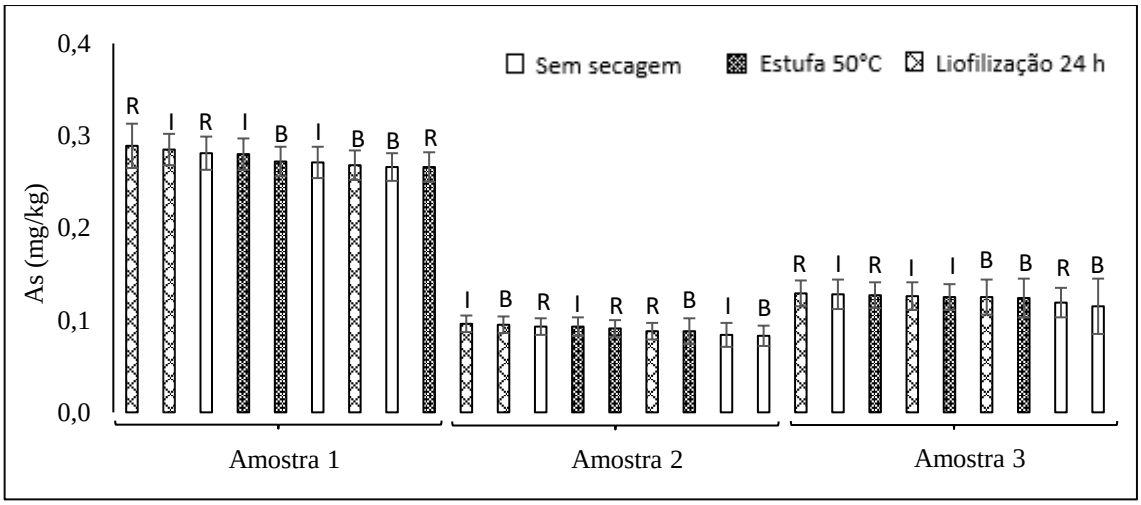


Figura 24. Frações de massa de As e incertezas analíticas (mg/kg matéria seca, n = 1) para amostras de arroz integral em diferentes processos de secagem e moagem. Letras nas colunas indicam: R: moinho de rotor, I: moinho de impacto, B: moinho de bolas

Para obter dados mais conclusivos, repetiu-se o estudo com a amostra 1, que apresentou maior fração de massa de As. Foram realizados testes também em moinho criogênico de aço inoxidável, no Laboratório de Química Analítica do CENA. O Teste Tukey foi aplicado para verificar se havia diferença estatística entre os resultados (Tabela 10).

Tabela 10. Frações de massa de As (mg/kg matéria seca, n = 3) e desvio padrão para amostra de arroz integral (amostra 1) em diferentes processos de secagem e moagem

	Estufa	**Liofilizador**	**Sem secagem**
Bolas	0,279 ± 0,009 A	0,258 ± 0,008 B	0,271 ± 0,005 A, B
Impacto	0,276 ± 0,011 A, B	0,276 ± 0,006 A, B	0,273 ± 0,008 A, B
Rotor	0,271 ± 0,007 A, B	0,274 ± 0,005 A, B	0,279 ± 0,003 A
Criogênico	0,269 ± 0,005 A, B	---	0,281 ± 0,002 A

Letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p<0,05$)

Não houve diferença significativa ($p<0,05$) para As entre os diferentes tratamentos, exceto para o tratamento de "liofilização e moagem com bolas", que diferiu ($p>0,05$) de outros quatro tratamentos que apresentaram frações de massa maiores.

Em relação aos demais elementos químicos medidos por NAA, observou-se contaminação com háfnio na moagem com bolas, confeccionadas com coríndon. Contaminação com cromo ocorreu tanto em moinho de rotor quanto em moinho criogênico, ambos com peças em aço inoxidável. A fração de massa de ferro também foi relativamente mais alta e mais variável no processamento em moinho de rotor (10 mg/kg a 15 mg/kg) e moinho criogênico (11 mg/kg a 19 mg/kg), quando comparada à fração de massa de ferro para moinho de bolas (10 mg/kg a 12 mg/kg) e moinho de impacto (10 mg/kg a 11 mg/kg), que tem câmara de titânio e facas de aço inoxidável.

Em estudos de especiação, quanto menor o tamanho da partícula da amostra, maior a eficiência de extração das espécies. No caso específico do arroz, partículas menores que 250 µm são recomendadas (FELDMANN et al., 2014). A Tabela 11 traz os tamanhos de partícula da amostra nos diferentes tratamentos aplicados, determinadas por difração laser no equipamento Fritsch Analysette 22, utilizando dispersão por via úmida, e as Figuras 25-28 ilustram o tamanho de partículas por volume acumulado (%) nas amostras de arroz processadas em cada um dos moinhos avaliados.

Tabela 11. Tamanho de partícula máximo (μm) para uma frequência acumulada de 90 % em amostra de arroz integral (amostra 1) em diferentes processos de secagem e moagem

Moinho	Estufa	Liofilizador	Sem secagem
Bolas	353	393	344
Impacto	508	589	554
Rotor	180	181	180
Criogênico	182	---	215

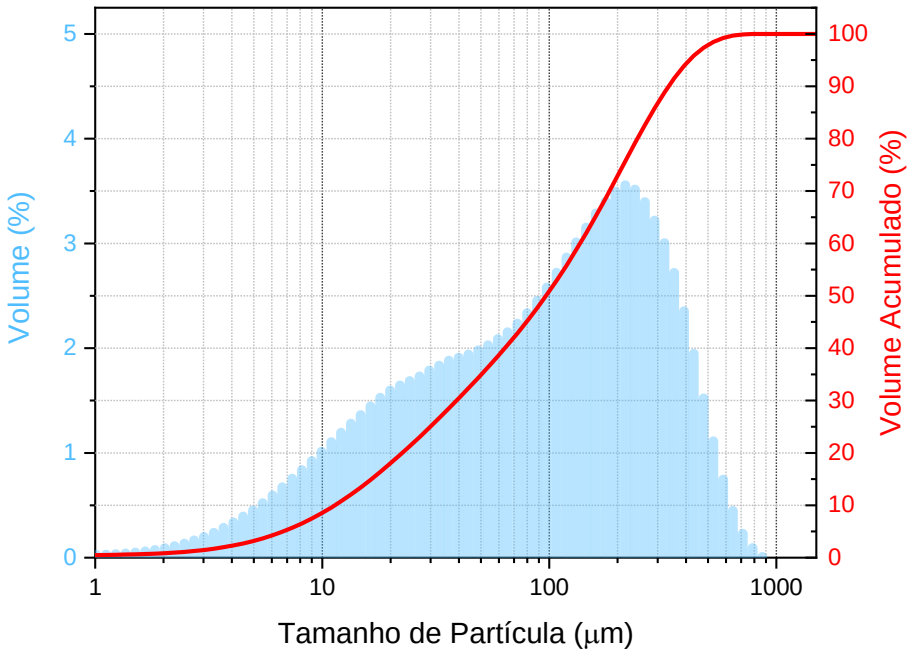


Figura 25. Distribuição do tamanho de partículas do arroz integral moído em moinho de bolas determinada por difração laser, dispersão úmida

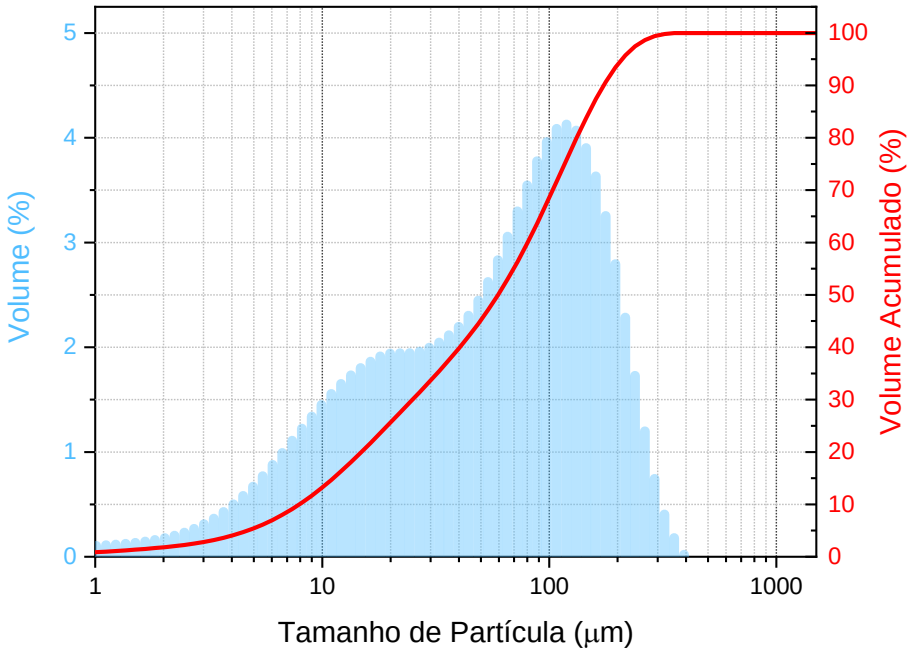


Figura 26. Distribuição do tamanho de partículas do arroz integral moído em moinho criogênico determinada por difração laser, dispersão úmida

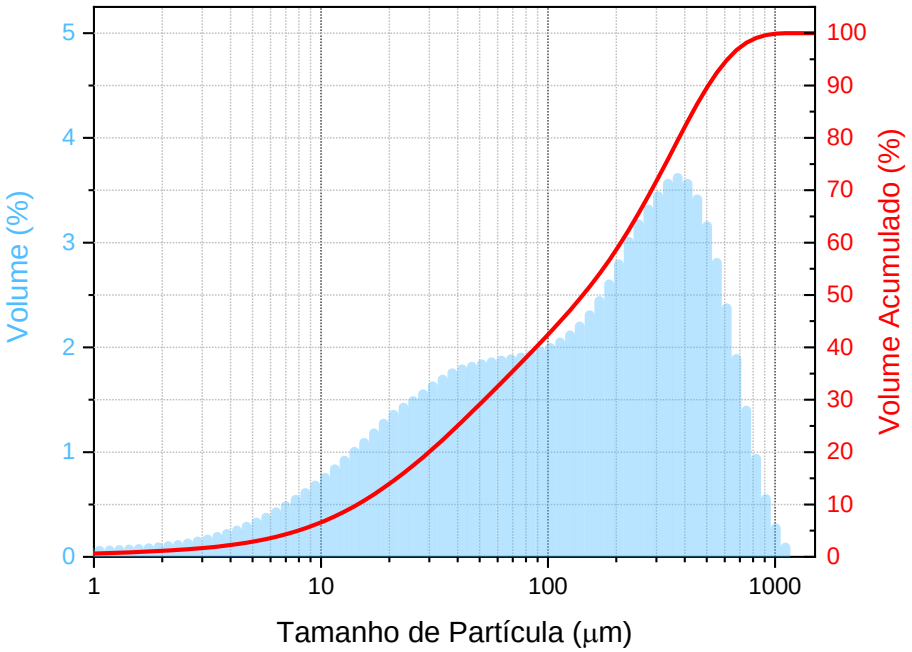


Figura 27. Distribuição do tamanho de partículas do arroz integral moído em moinho de impacto determinada por difração laser, dispersão úmida

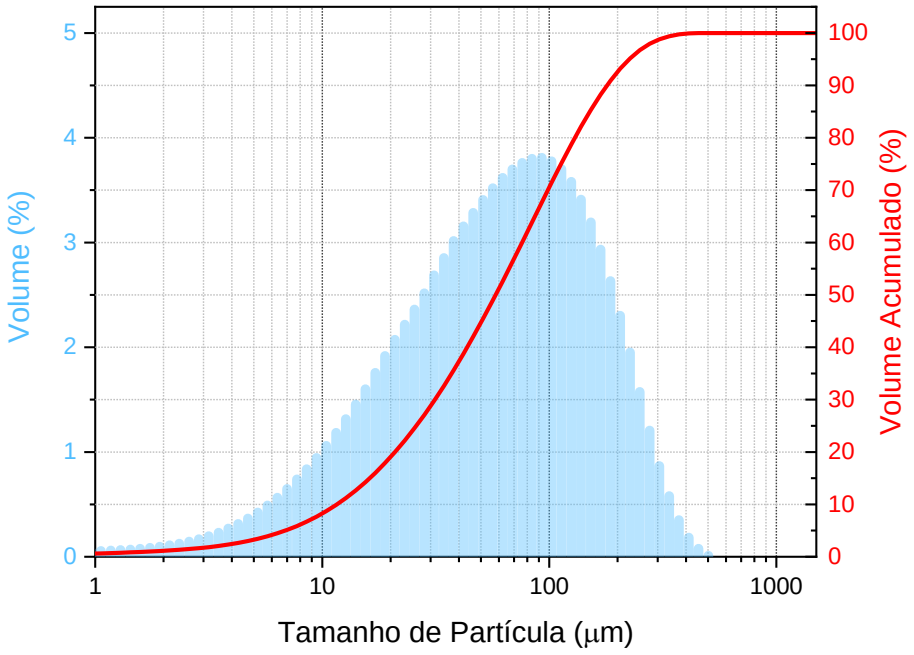


Figura 28. Distribuição do tamanho de partículas do arroz integral moído em moinho de rotor determinada por difração laser, dispersão úmida

Observa-se que a moagem em rotor alcançou a faixa ideal de trabalho (partículas menores que 250 µm) para todos os métodos de secagem aplicados, devido ao fato de a amostra passar por peneira de 200 µm durante a moagem. O processamento em moinho criogênico também mostrou tamanho de partícula satisfatório.

Apesar da liofilização ser bastante utilizada em especiação química, alguns estudos têm relatado que pode ocorrer diminuição da extratibilidade de espécies de As (EMONS, 2003). Como a secagem em estufa não afetou significativamente a fração de massa de As, optou-se pela secagem a 50° C, por 8 h. Em relação à moagem, por não provocar aquecimento da amostra e atingir tamanho de partícula adequado, o moinho criogênico foi selecionado para cominuição, apesar da possibilidade de contaminação com elementos como cromo e ferro.

5.2 Umidade residual

A umidade residual média das amostras foi de 6,84 % ± 0,37 % (Figura 29) com um coeficiente de variação relativo (RSD %) de 5,4 %, inferior ao limite máximo recomendado de 10 % para evitar a degradação biológica (QUEVAUVILLER; MAIER, 1999).

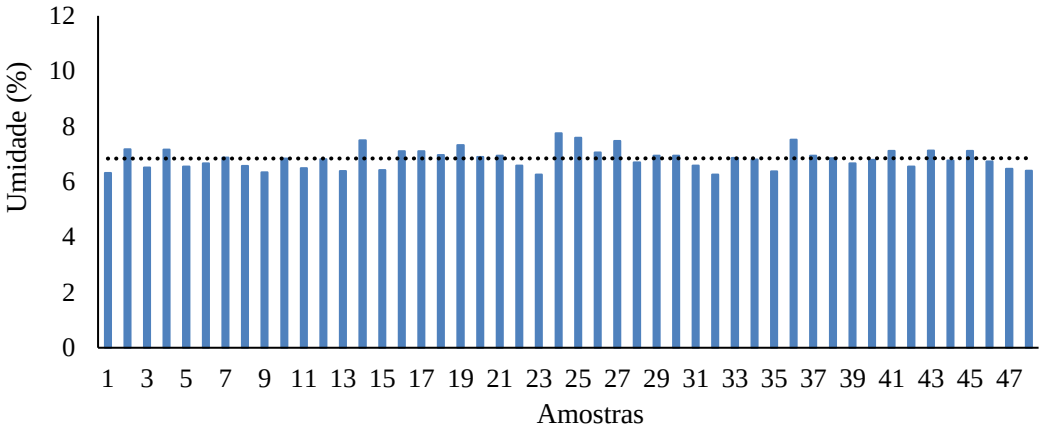


Figura 29. Umidade residual (%) das amostras de arroz

5.3 Arsênio total

Para avaliação mais robusta da qualidade dos resultados obtidos por NAA para os dois CRM's utilizados, os EN escores foram calculados, comparando os resultados de As com os valores certificados, de acordo com a Equação 1. Os EN escores estavam dentro do limite de ± 1,0 (Figura 30). Isso demonstra que o procedimento analítico foi adequado, uma vez que os resultados se encaixam nos intervalos definidos pela combinação de incertezas expandidas da medição e do valor certificado. A fração de massa média e o desvio padrão encontrados para o SRM 1568a foi de 322 ± 7 µg/kg (n = 8), em comparação com o valor certificado (290 ± 30 µg/kg, 95 % de confiança). A fração de massa média e o desvio padrão encontrados para C1001a foi de 112 ± 6 µg/kg (n = 8) em comparação com o valor certificado (112 ± 15 µg/kg). O limite de detecção (LD) para o As foi de 7 µg/kg.

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_x^2 + U_X^2}} \qquad (1)$$

x = Fração de massa do elemento obtido na análise

X = Fração de massa do elemento no material de referência certificado

U_x^2 = incerteza expandida em nível de 95 % de confiança da análise

U_X^2 = incerteza expandida em nível de 95 % de confiança do material de referência certificado

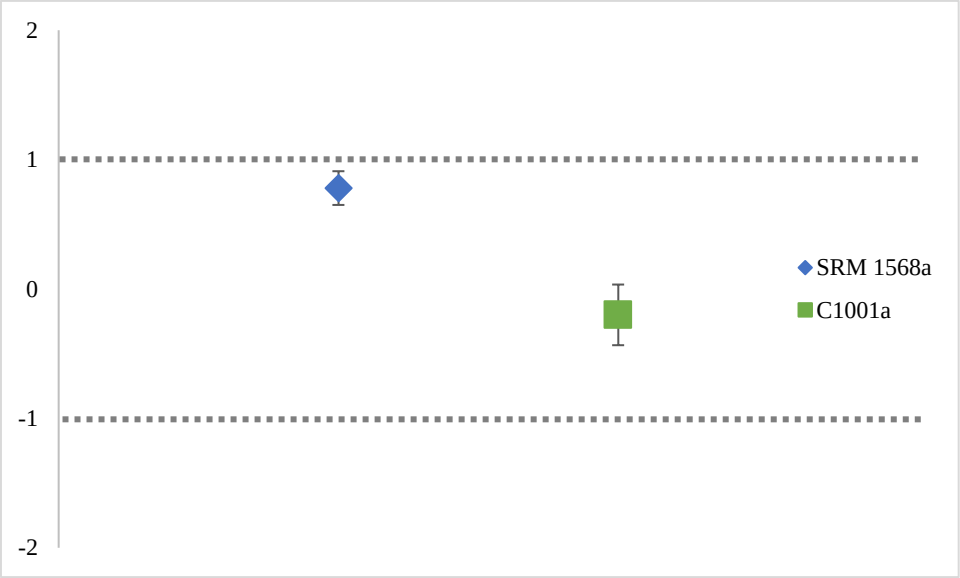


Figura 30. En scores médios de As e desvios padrões (n = 8) obtidos nos materiais de referência SRM1568a e C1001a

Na análise por ICP-MS, a fração de massa média e o desvio padrão (n = 8) para o As total no SRM 1568a foi de 264 ± 14 µg/kg (n = 8). Comparando com o valor certificado de 290 ± 30 µg, a recuperação foi de 91 % e ajustou-se ao intervalo de confiança de 95 %. O limite de detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ) foram calculados multiplicando-se 3 e 10 vezes o desvio padrão dos sinais do branco analítico, utilizando a inclinação da curva de calibração e o fator de diluição médio. O LOD e LOQ para As foram respectivamente 2,6 µg/kg e 8,6 µg/kg.

As frações de massa obtidas para As total e incerteza analítica por NAA e as frações de massa obtidas para As total e desvios padrões (n = 3) por ICP-MS estão dispostas nas Figuras 31 e 32. Um teste t pareado entre as frações de massa obtidas pelos dois métodos mostra que não há diferença significativa (nível de confiança de 95 %).

O As total nas amostras de arroz analisadas por ICP-MS variou em duas ordens de magnitude (<2,6 µg/kg a 628 µg/kg, n = 48) e a média e desvio padrão foram de 174 ± 168 µg/kg com um RSD de 96 %. As amostras do Rio Grande do Sul apresentaram as maiores frações de massa de As, seguidas pelas amostras de Santa Catarina. Ambas as regiões apresentaram amostras com As total estatisticamente maior ($p<0,05$) que as frações de massa de amostras de arroz do Mato Grosso (Tabela 12). O As no arroz do Rio Grande do Sul variou entre 24 µg/kg e 628 µg/kg, enquanto em Santa Catarina, o conteúdo de As variou de 64 µg/kg a 427 µg/kg. O sistema de cultivo inundado utilizado nestas duas regiões pode contribuir para o aumento de As, no entanto a grande variação dos resultados dentro do mesmo estado indica o efeito de outros fatores na presença de As no arroz. De fato, as características do local de

cultivo parecem ter um papel relevante na acumulação de As. A literatura discute a influência de solos contaminados com altos níveis naturais de As (YAMAMURA; AMACHI, 2014), água de irrigação contaminada (NG; WANG; SHRAIN, 2003), uso de fertilizantes e pesticidas contendo As (JAYASUMANA et al., 2015), microbiologia e propriedades químicas do solo (ZHENG; SUN; ZHU, 2013), entre outros fatores que devem ser melhor estudados.

Oito amostras de arroz analisadas estavam acima do limite máximo estabelecido pela ANVISA (2013) para As total em arroz (0,3 mg/kg), sete do Rio Grande do Sul e uma de Santa Catarina. As amostras cultivadas em sistemas de sequeiro apresentaram As total abaixo do limite de detecção da técnica para NAA (<0,07 mg/kg), e próximo do limite de detecção para ICP-MS (2,6 µg/kg). Este fato corrobora outros resultados (XU et al., 2008), sugerindo que a água de cultivo leva a uma mobilização e, portanto, a uma maior biodisponibilidade de As para as plantas.

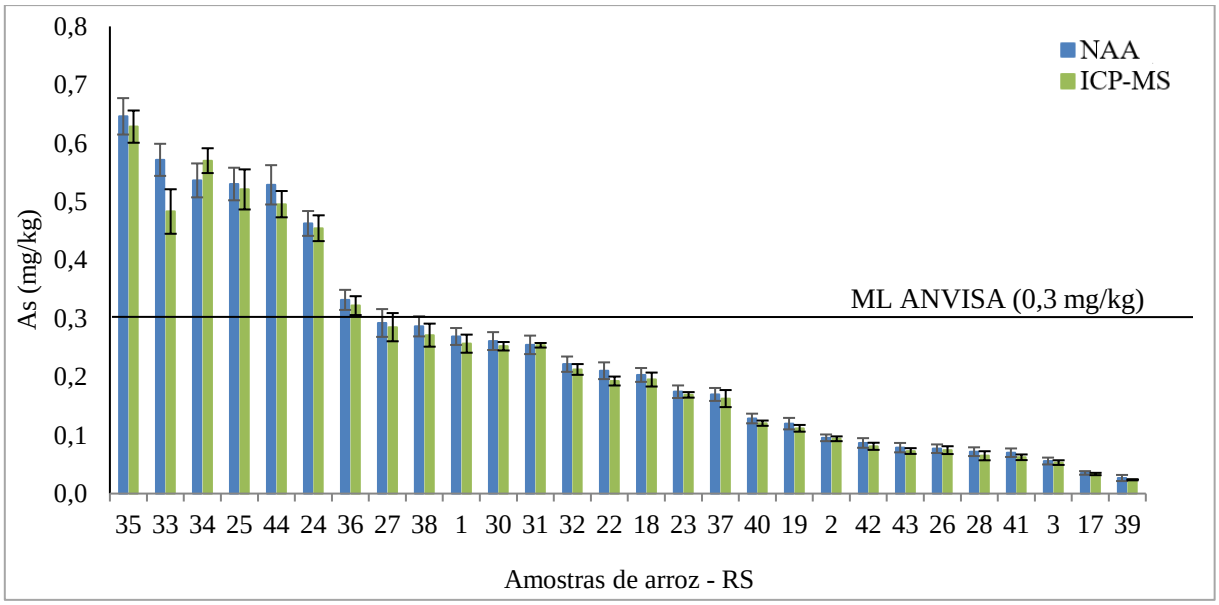


Figura 31. Fração de massa de As (mg/kg) em arroz integral do Rio Grande do Sul. As barras de erro representam incerteza combinada (NAA) ou desvio padrão de três repetições (ICP-MS)

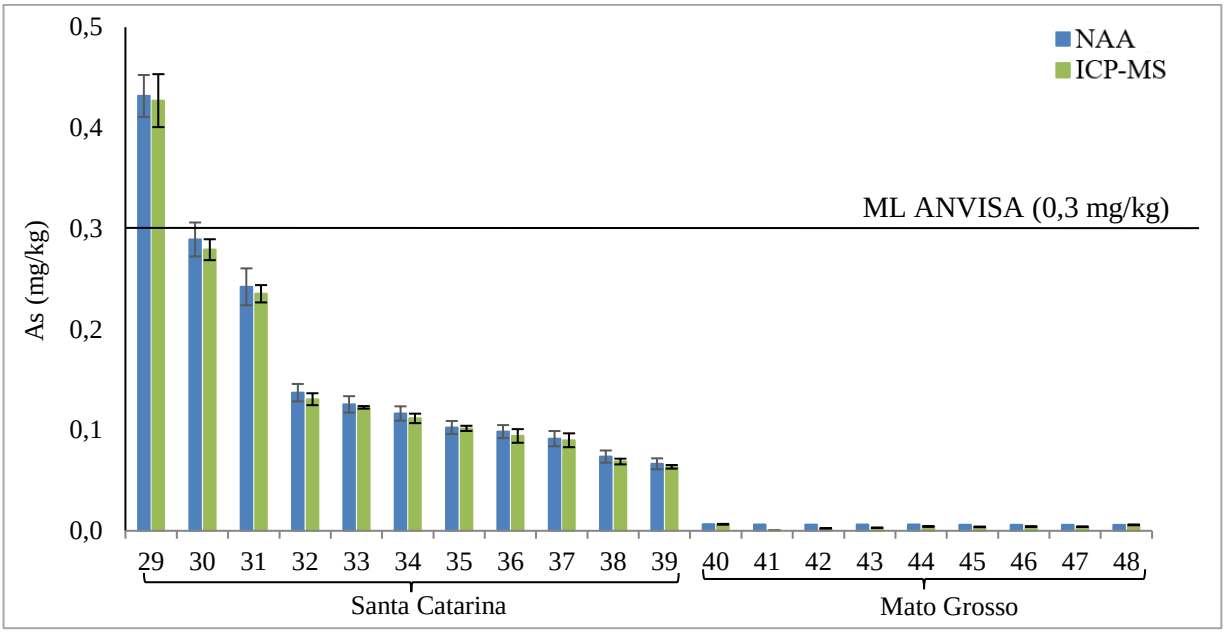


Figura 32. Fração de massa de As (mg/kg) em arroz integral de Santa Catarina e do Mato Grosso. As barras de erro representam incerteza combinada (NAA) ou desvio padrão de três repetições (ICP-MS)

Tabela 12. Fração de massa média e desvio padrão (µg/kg) de As total em amostras de arroz de diferentes regiões determinadas por ICP-MS

	As total		
Estado	Média	Mín-Máx	RSD (%)
Rio Grande do Sul (n = 28)	233 ± 178a	24 - 628	76
Santa Catarina (n = 10)	157 ± 112a	64 - 427	72
Mato Grosso (n = 10)	4 ± 2b	<LOD - 6	50
Todas as regiões (n = 48)	176 ± 169	<LOD - 630	96

Letras iguais na mesma coluna não diferem estatisticamente entre si (p>0,05)

De todas as amostras, 19 % apresentaram As total acima do limite máximo permitido pela ANVISA (300 µg/kg). Considerando o limite estabelecido pela Comissão Europeia para As-i em arroz sem casca (250 µg/kg), 14 amostras devem ser investigadas (12 amostras do Rio Grande do Sul e 2 amostras de Santa Catarina), já que ultrapassam este limite. Considerando o limite estabelecido pela Comissão Europeia para alimentos infantis (100 µg/kg), 19 amostras do Rio Grande do Sul e 8 de Santa Catarina devem ser investigadas em relação aos As-i (Figura 33). Na China, o limite máximo de As-i no arroz sem casca é de 200 µg/kg

(MINISTÉRIO DA SAÚDE DA REPÚBLICA POPULAR DA CHINA, 2012), enquanto o Codex Alimentarius (2018) recomendou um limite máximo de 350 µg/kg de As-i no arroz sem casca.

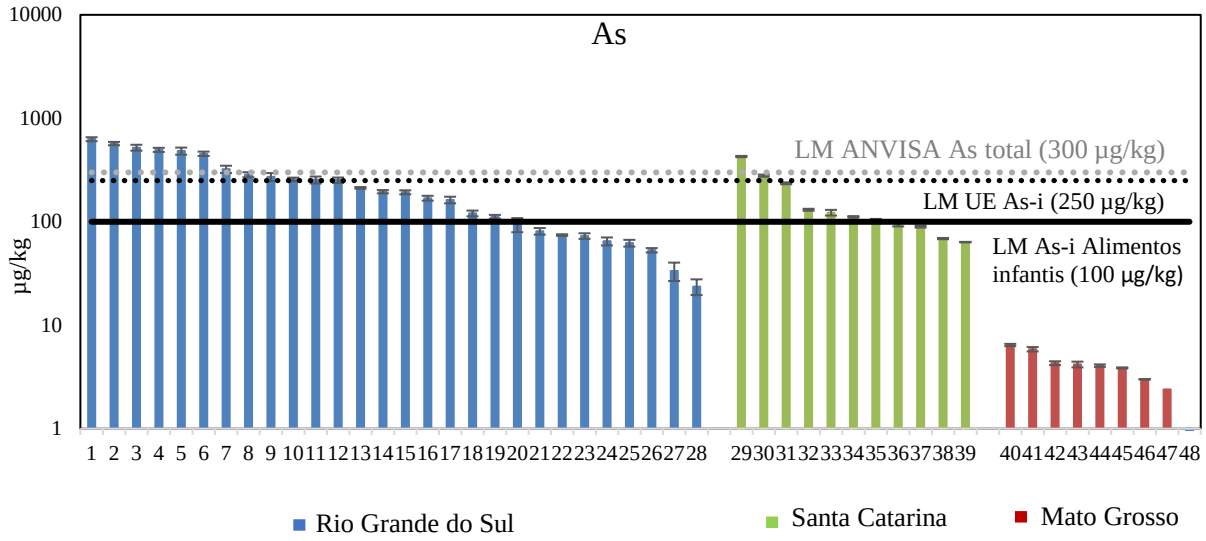


Figura 33. As total em arroz integral de diferentes regiões do Brasil determinado por ICP-MS

A Tabela 13 traz a média, desvio padrão, valor mínimo e máximo (µg/kg) e RSD (%) de As total em amostras de arroz de diferentes cultivares. No Rio Grande do Sul, grãos de arroz da cultivar Guri Inta apresentaram a maior média (320 ± 171 µg/kg), porém não diferindo estatisticamente ($p>0,05$) de grãos de arroz de outras cultivares do estado. O desvio padrão dentro das amostras de uma mesma cultivar é alto, indicando grande variabilidade espacial e a influência das condições de cultivo, como solo e água de irrigação, na fração de massa de As total. Considerando somente as cultivares com $n \geq 3$, amostras de arroz de diferentes cultivares de Santa Catarina não diferiram ($p>0,05$) para As total. Todas as amostras de Mato Grosso mostraram índices excepcionalmente baixos de As, até agora uma das menores frações de massa registradas para o arroz em todo o mundo (CANO-LAMADRID et al., 2015; MLAGENI et al., 2018). Amostras de arroz de duas cultivares diferentes do Mato Grosso com $n \geq 3$ não foram estatisticamente diferentes ($p>0,05$). As Figuras 34-36 trazem a comparação das frações de massa médias de arroz de diferentes cultivares por região.

Tabela 13. Média, desvio padrão, valor mínimo e máximo (µg/kg) e RSD (%) de As em amostras de arroz de diferentes cultivares

	Cultivares					Todas as amostras
	Puitá Inta (n = 8)	**Guri Inta (n = 8)**	**Irga 424 (n = 6)**	**Irga 424 RI (n = 6)**		**Arroz (n = 48)**
Média (µg/kg)	210 ± 186	320 ± 171	188 ± 152	192 ± 202		176 ± 169
Mín-máx (µg/kg)	53 – 628	34 - 521	62 – 454	24 – 570		<DL* - 628
RSD (%)	89	53	81	105		96
	Epagri 109 (n = 4)	**Tio Taka (n = 3)**	**Andosan (n = 2)**	**118 Marques (n = 1)**	**SCS 112 (n = 1)**	
Média (µg/kg)	170 ± 172	159 ± 67	190 ± 125	64	123	
Mín-máx (µg/kg)	69 – 427	112 - 235	102 – 280	-	-	
RSD (%)	101	42	66	-	-	
	Sertaneja (n = 4)	**Esmeralda (n = 3)**	**ANA 6005 (n = 1)**	**AN Cambará (n = 1)**		
Média (µg/kg)	5 ± 1	4 ± 1	2	4		
Mín-máx (µg/kg)	4 – 7	<DL* - 4	-	-		
RSD (%)	25	21	-	-		

*LD: 2,6 µg/kg

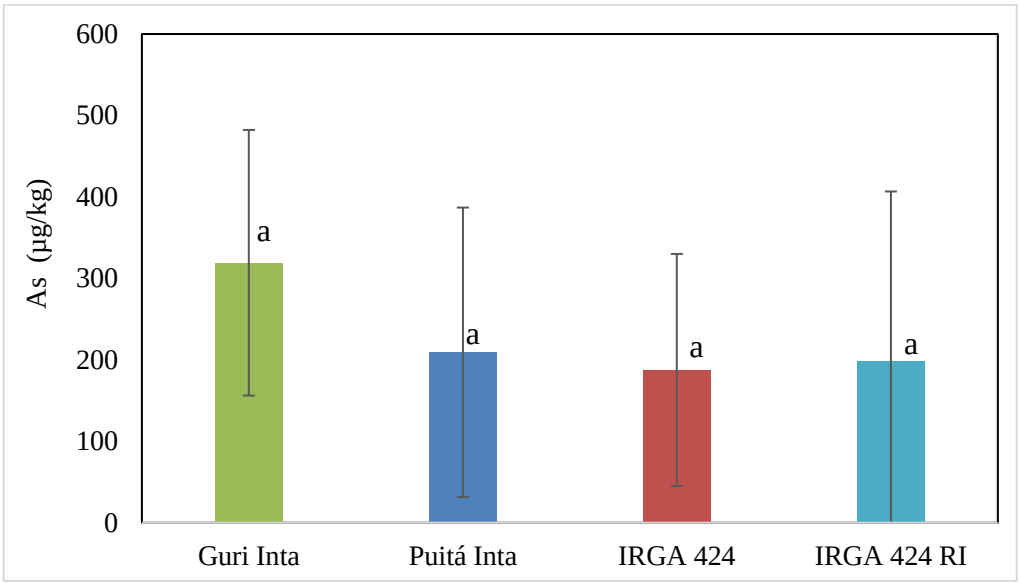


Figura 34. Frações de massa médias e desvios padrões (µg/kg) de As total em arroz de diferentes cultivares do Rio Grande do Sul. Letras iguais nas barras não diferem estatisticamente entre si (p>0,05)

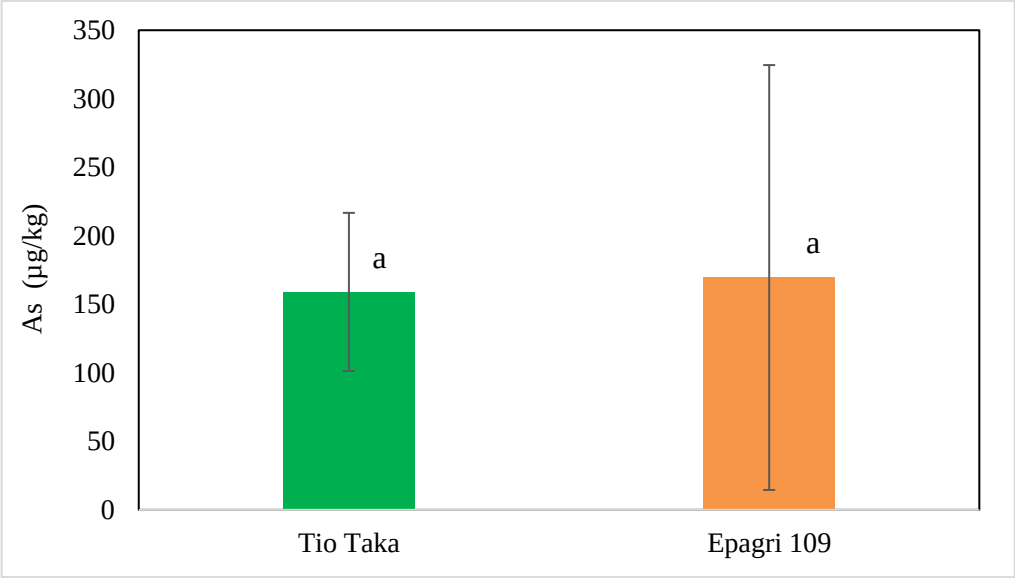


Figura 35. Frações de massa médias e desvios padrões (µg/kg) de As total em arroz de diferentes cultivares de Santa Catarina. Letras iguais nas barras não diferemestatisticamente entre si (p>0,05)

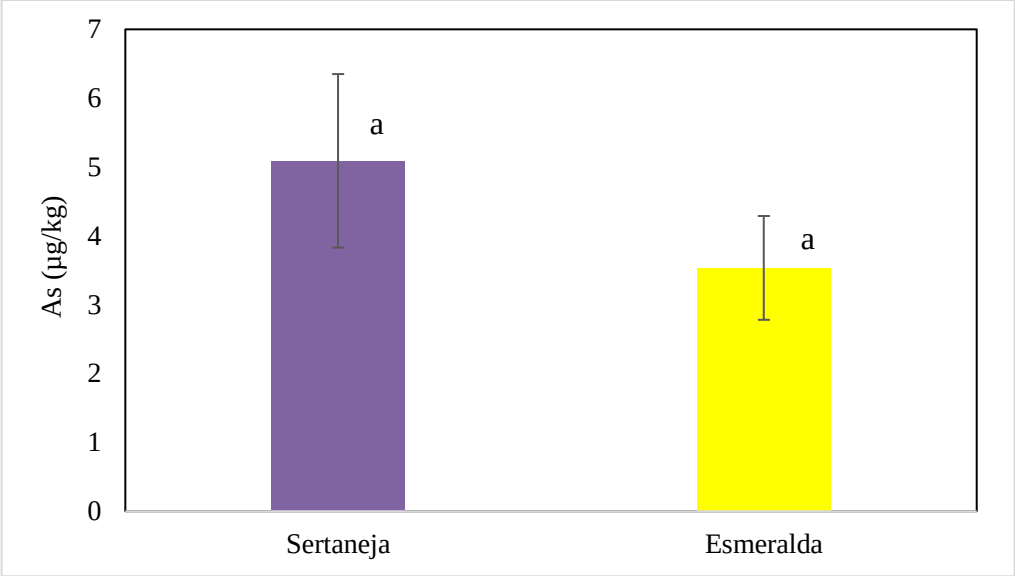


Figura 36. Frações de massa médias e desvios padrões (µg/kg) de As total em arroz de diferentes cultivares do Mato Grosso. Letras iguais nas barras não diferem estatisticamente entre si (p>0,05)

5.4 Cádmio

Além do As, outros elementos tóxicos e essenciais também devem ser considerados no caso do arroz. Estudos mostraram que as condições de cultivo de sequeiro levam ao aumento do cádmio (Cd) em comparação com os sistemas irrigados (ARAO et al., 2009; HU et al., 2015; LIAO et al., 2016). Embora o cultivo irrigado favoreça o acúmulo de As, pode ser uma solução em áreas onde o solo tem alto Cd (MEHARG; ZHAO, 2012). Portanto, o Cd foi determinado por ICP-MS sob as mesmas condições aplicadas ao As.

A fração de massa média e desvio padrão de Cd encontrada no SRM 1568a foi de 22 ± 1 µg/kg (n = 8). Comparado ao seu valor certificado de 22 µg/kg com um intervalo de confiança de 95 % de ± 2 µg/kg, a recuperação do CRM foi de 100 % e está dentro do intervalo de confiança de 95 %. O LOD foi de 1,1 µg/kg, enquanto o LOQ foi de 3,7 µg/kg.

As frações de massa e desvios padrões (n = 3) obtidas para Cd por ICP-MS encontram-se na Figura 37. As frações de massa variaram de 2,9 ± 0,1 µg/kg a 44 ± 2 µg/kg, com média de 15 ± 10 µg/kg e RSD de 68 %, abaixo do limite máximo de 400 µg/kg estabelecido pela ANVISA (2013). A amostra 1, cultivar Puitá Inta, do município de São Gabriel, Rio Grande do Sul, apresentou a maior fração de massa tanto para As (628 ± 27 µg/kg) quanto para Cd (44 ± 2 µg/kg). Da mesma maneira, a maioria das amostras cultivadas em sistema irrigado apresentou maior fração de massa tanto para As quando para Cd quando comparadas às amostras cultivadas em sistema de sequeiro. A Figura 38 mostra correlação linear positiva entre As e Cd ($r = 0,5548$ e $p<0,0001$).

Conforme observado na Figura 37, todas as amostras de arroz apresentaram Cd bem abaixo do limite máximo de 400 µg/kg estabelecido pela ANVISA (2013). De fato, os resultados foram todos inferiores a limites máximos definidos em outros países, por exemplo, 200 µg/kg pela Comissão Europeia (2006), 200 µg/kg pela China (MINISTÉRIO DA SAÚDE DA REPÚBLICA POPULAR DA CHINA, 2012) e 400 µg/kg em arroz polido pelo Codex Alimentarius (2018).

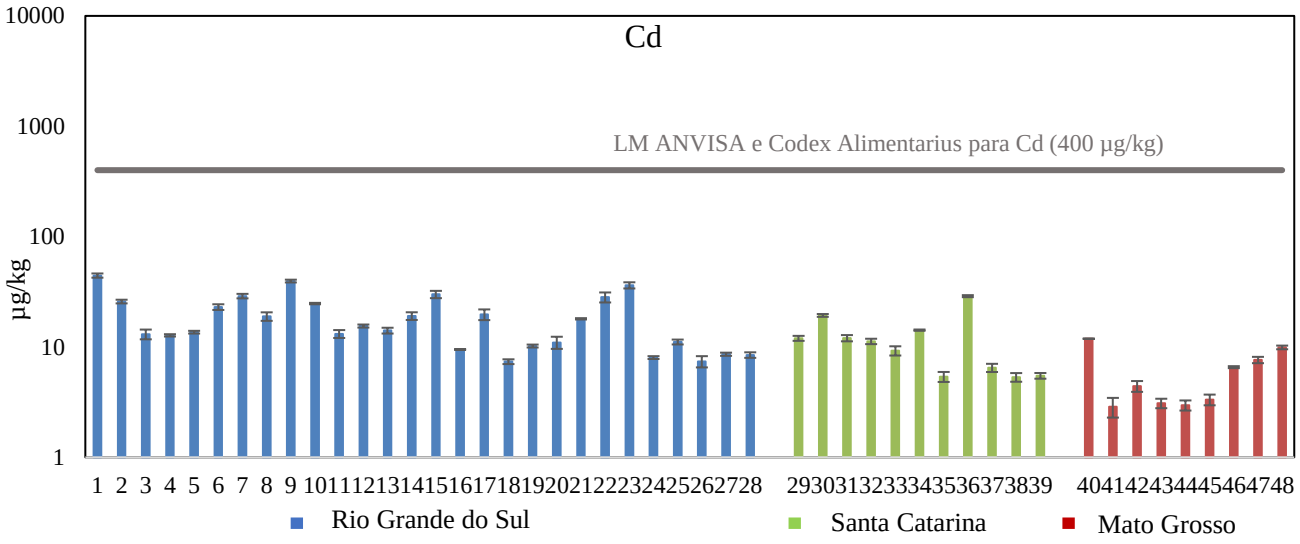


Figura 37. Fração de massa de Cd e desvio padrão (n = 3, µg/kg) em amostras de arroz integral de diferentes regiões do Brasil

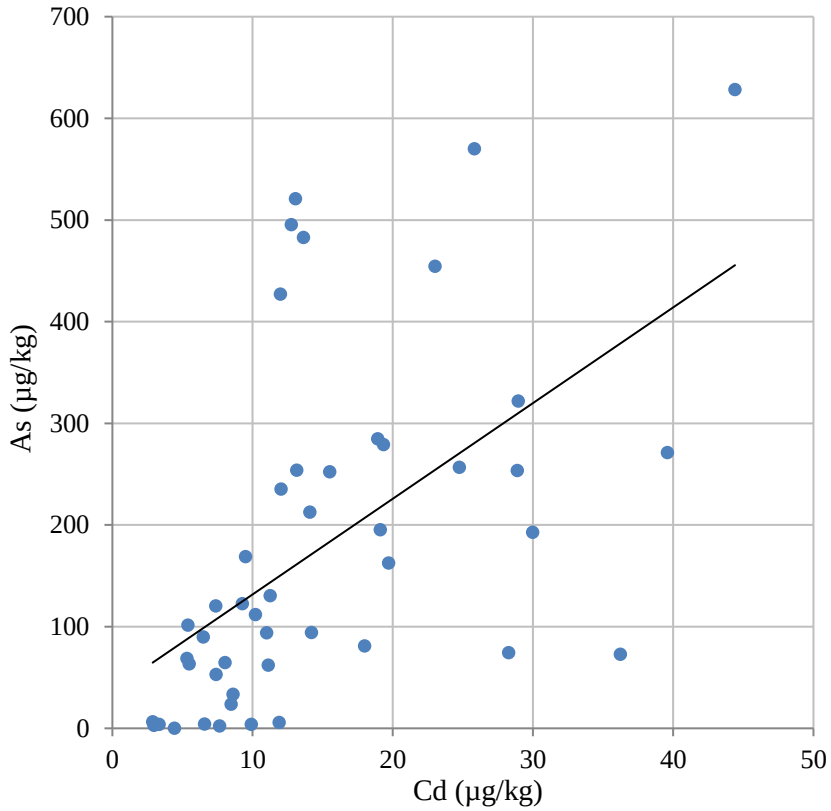


Figura 38. Gráfico de dispersão mostrando correlação positiva entre as frações de massa de As e Cd em amostras de arroz integral analisadas por ICP-MS, r = 0,5548 e p<0,0001

A Tabela 14 traz as frações de massa médias, desvios padrões, valores mínimos e máximos e RSD (%) para Cd em amostras de arroz de diferentes origens. As médias foram estatisticamente diferentes entre si ($p<0,05$), indicando influência do local na fração de massa de Cd em arroz. A Tabela 15 traz as mesmas informações para as diferentes cultivares. Assim como para o As, também foi observada alta variabilidade dentro da mesma cultivar para Cd, indicando influência das condições de cultivo. Para o Rio Grande do Sul, grãos de arroz da cultivar Puitá Inta apresentaram a maior média (25 ± 14 µg/kg), diferindo estatisticamente ($p<0,05$) da cultivar IRGA 424 (18 ± 8 µg/kg). Arroz da cultivar IRGA 424 apresenta as menores frações de massa médias tanto para As quanto para Cd ($p<0,05$). Arrozes de diferentes cultivares de Santa Catarina não diferiram ($p> 0,05$) para o Cd, ocorrendo o mesmo com o arroz do Mato Grosso. As Figuras 39-41 trazem a comparação das frações de massa médias em arroz de diferentes cultivares por região.

Tabela 14. Fração de massa média e desvio padrão (µg/kg) de Cd em amostras de arroz de diferentes regiões analisadas por ICP-MS. Letras iguais na mesma coluna não diferem estatísticamente entre si ($p>0,05$)

	Cd		
Estado	Média	Mín - Máx	RSD (%)
Rio Grande do Sul (n = 28)	18,6 ± 10,3a	7,4 – 44,4	55
Santa Catarina (n = 10)	11,8 ± 7,2b	5,4 – 28,9	61
Mato Grosso (n = 10)	5,9 ± 3,4c	2,9 – 11,9	57
Todas as regiões (n = 48)	14,6 ± 10,0	2,9 – 44,4	68

Tabela 15. Média, desvio padrão, valor mínimo e máximo (µg/kg) e RSD (%) de Cd em amostras de arroz de diferentes cultivares

	Cultivares					Todas as amostras
	Puitá Inta (n = 8)	**Guri Inta (n = 8)**	**Irga 424 (n = 6)**	**Irga 424 RI (n = 6)**		**Arroz (n = 48)**
Média (µg/kg)	24,8 ± 14,3	18,1 ± 8,4	13,6 ± 6,0	15,9 ± 6,9		14,7 ± 9,9
Mín-máx (µg/kg)	7,4 – 44,4	8,6 – 30,0	7,4 – 23,0	8,0 – 25,8		3,0 – 44,4
RSD (%)	58	46	44	43		68
	Epagri 109 (n = 4)	**Tio Taka (n = 3)**	**Andosan (n = 2)**	**118 Marques (n = 1)**	**SCS 112 (n = 1)**	
Média (µg/kg)	13,2 ± 10,9	12,5 ± 1,5	12,4 ± 9,6	5,5	9,3	
Mín-máx (µg/kg)	5,3 – 28,8	11,2 – 41,2	5,4 – 19,3	-	-	
RSD (%)	83	12	80	-	-	
	Sertaneja (n = 4)	**Esmeralda (n = 3)**	**ANA 6005 (n = 1)**	**AN Cambará (n = 1)**		
Média (µg/kg)	5,3 ± 4,3	6,5 ± 3,5	7,6	4,4		
Mín-máx (µg/kg)	3,1 – 11,9	3,0 – 9,9	-	-		
RSD (%)	83	54	-	-		

Desta maneira, comparando estatisticamente ($p<0,05$), o arroz de Mato Grosso apresentou menor fração de massa média de As (3,8 ± 1,8 µg/kg) e Cd (5,9 ± 3,4 µg/kg), o que pode ser explicado pela condição aeróbica no sistema de sequeiro. Arao et al. (2009), investigando os efeitos do manejo da água em arrozais no conteúdo de As e Cd em grãos de arroz do Japão, concluíram que as inundações aumentaram as frações de massa de As nos grãos de arroz, enquanto o tratamento aeróbico aumentou as frações de massa de Cd. Hu et al. (2015) realizaram experimentos com arroz cultivado em sistemas aeróbico e anaeróbico, concluindo que a condição aeróbica causou a diminuição de As e aumento de Cd. A mesma conclusão foi dada por Liao et al. (2016) em um estudo similar na China.

No Brasil, Corguinha et al. (2015) investigaram As e Cd em solo e grãos de arroz de diferentes cultivares (n = 20) de um campo experimental localizado no estado de Minas Gerais, com sistema aeróbico (condição de altitude). O solo continha maiores frações de massa de As (10 mg/kg) que de Cd (0,07 mg/kg), porém os grãos de arroz apresentaram As abaixo do limite de detecção, enquanto a fração de massa média de Cd foi de 29 µg/kg. Os resultados observados no presente estudo discordam parcialmente de tais dados relatados na literatura, pois amostras de arroz cultivadas em locais aeróbicos apresentaram baixos conteúdos de As e Cd. Estes são

resultados muito importantes a serem considerados, uma vez que As e Cd no arroz são um problema atualmente investigado em todo o mundo (TORRES-ESCRIBANO et al., 2008; GUNDUZ; AKMAN, 2013; MAKINO et al., 2016; DUAN et al., 2017; JAHIRUDDIN et al., 2017). Mais estudos devem ser realizados, coletando solos, plantas e água para entender melhor as razões do baixo conteúdo dos dois elementos tóxicos. A Tabela 16 resume alguns dados da literatura para As e Cd em arroz sem casca cultivado no Brasil em comparação com os resultados deste estudo, mostrando uma concordância razoável.

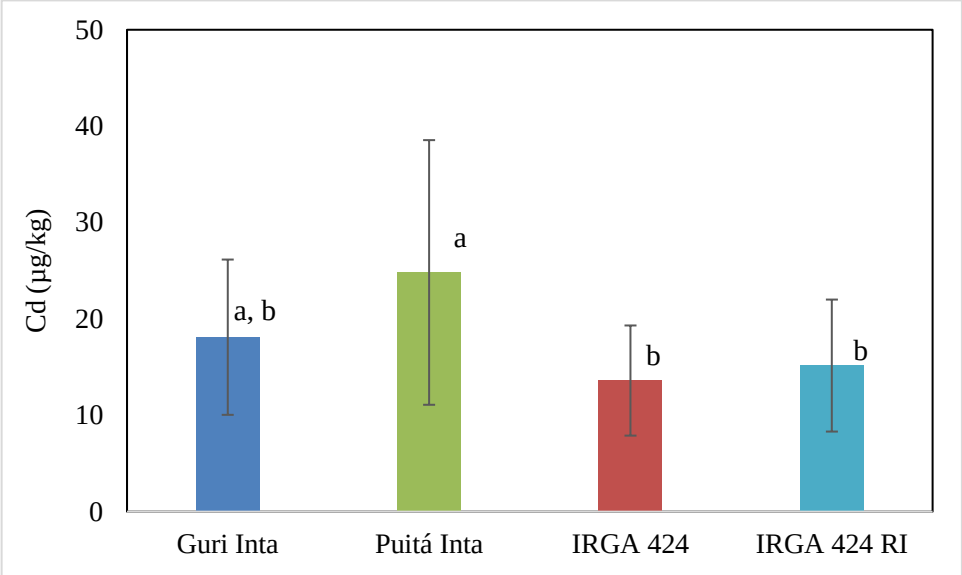


Figura 39. Frações de massa médias e desvios padrões (µg/kg) de Cd em arroz de diferentes cultivares do Rio Grande do Sul. Letras iguais nas barras não diferem estatisticamente entre si (p>0,05)

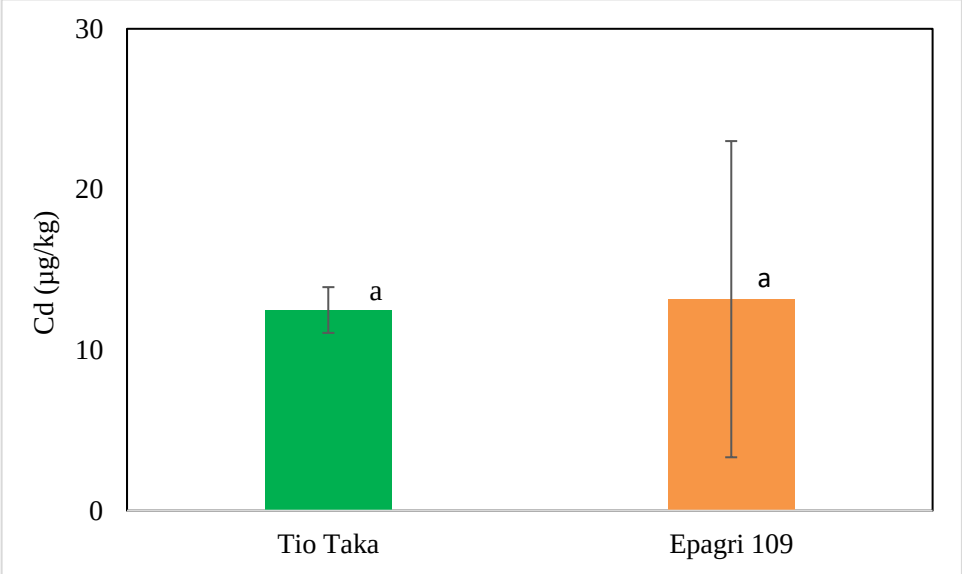


Figura 40. Frações de massa médias e desvios padrões (µg/kg) de Cd em arroz de diferentes cultivares de Santa Catarina. Letras iguais nas barras não diferem estatisticamente entre si (p>0,05)

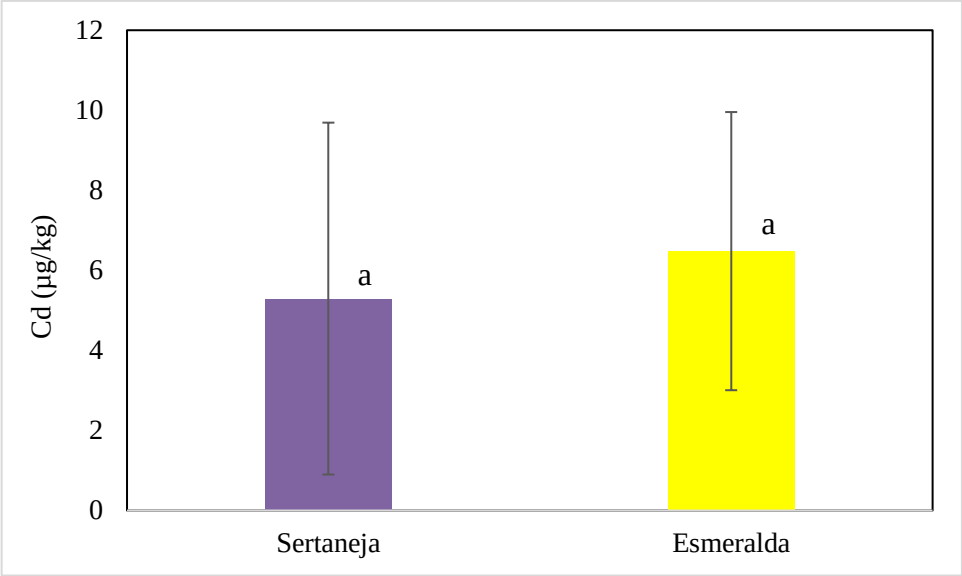


Figura 41. Frações de massa médias e desvios padrões (µg/kg) de Cd em arroz de diferentes cultivares do Mato Grosso. Letras iguais nas barras não diferem estatisticamente entre si (p>0,05)

Tabela 16. As e Cd (µg/kg) em arroz brasileiro reportados na literatura

Amostras	As	Cd	Referência
Arroz sem casca (n = 2)	271 - 428	---	Batista et al. (2011)
Arroz sem casca (n = não informado)	189 - 393	12,6 – 27,6	Poletti et al. (2014)
Arroz sem casca (n = 3)	---	<2	Lima et al. (2015)
Arroz, sem especificação (n = 20)	< 15	< 40	Corguinha et al. (2015)
Arroz sem casca (n = 3)	189 - 463	---	Costa et al. (2015)
Arroz, sem especificação (n = 16)	59 - 782	---	Ciminelli et al. (2016)
Arroz sem casca (n = 8)	101 - 660	<40	Mataveli et al. (2016)
Arroz sem casca (n = 16)	138 - 342	---	Segura et al. (2016)
Arroz sem casca (n = 2)	115 - 124	---	Santos et al. (2017)
Arroz sem casca (n = 48)	<2,6 - 628	2,9 – 44,4	Presente estudo

5.5 Espécies de arsênio

A curva de calibração usando DMA como padrão apresentou R^2 de 0,9999, inclinação de 0,0117 e interceptação de 0,013 (Figura 42). Os limites (LOD e LOQ) foram calculados através de brancos analíticos, como descrito anteriormente para o As total (item 5.3). Para

DMA, o LOD e o LOQ foram de 0,9 µg/kg e 3,1 µg/kg, respectivamente. Para As-i, o LOD foi 1,1 µg/kg e o LOQ foi 3,5 µg/kg. Para o MMA, o LOD foi 0,1 µg/kg e o LOQ foi 0,3 µg/kg. Para avaliar a precisão, o desvio padrão relativo (RSD %) de três amostras de arroz aleatórias analisadas em triplicata foi calculado, sendo consideravelmente baixo para DMA (13 %), MMA (16 %) e As-i (10 %).

Para o material de referência certificado ERM BCR-211, os resultados foram 136 µg/kg de DMA e 154 µg/kg de As-i, enquanto os valores certificados são 119 ± 13 µg/kg e 124 ± 11 µg/kg, respectivamente. As porcentagens de recuperação foram 114 % para DMA, 124 % para As-i e 118 % para o As total. A Figura 43 mostra o cromatograma para ERM BCR-211. Embora não certificado para espécies, o SRM 1568a também foi analisado e os resultados foram 141 µg/kg, 17 µg/kg e 84 µg/kg para DMA, MMA e As-i, respectivamente, com fração de massa total de 242 µg/kg e recuperação de 83 % em relação ao valor certificado de As total (290 ± 30 µg/kg). Para este material, os valores médios de DMA e As-i relatados por outros autores (WILLIAMS et al., 2005) foram de 164 ± 5 µg/kg para DMA e 96,5 ± 14 µg kg para As-i, cerca de 15 % mais altos que os valores encontrados no presente estudo.

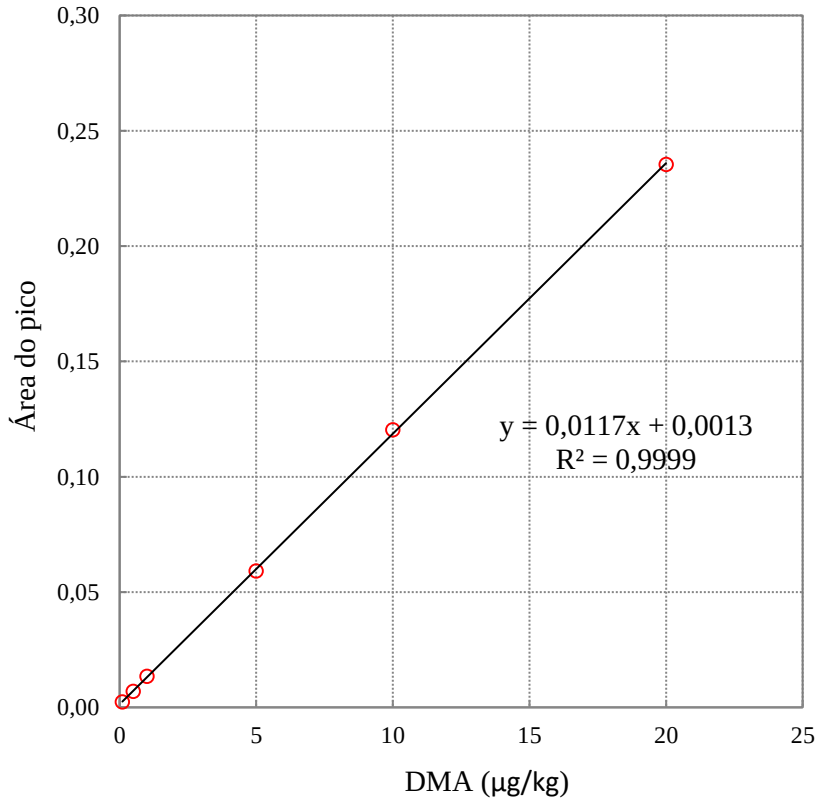


Figura 42. Curva de calibração para a espécie DMA utilizada para quantificação das espécies de As nas amostras

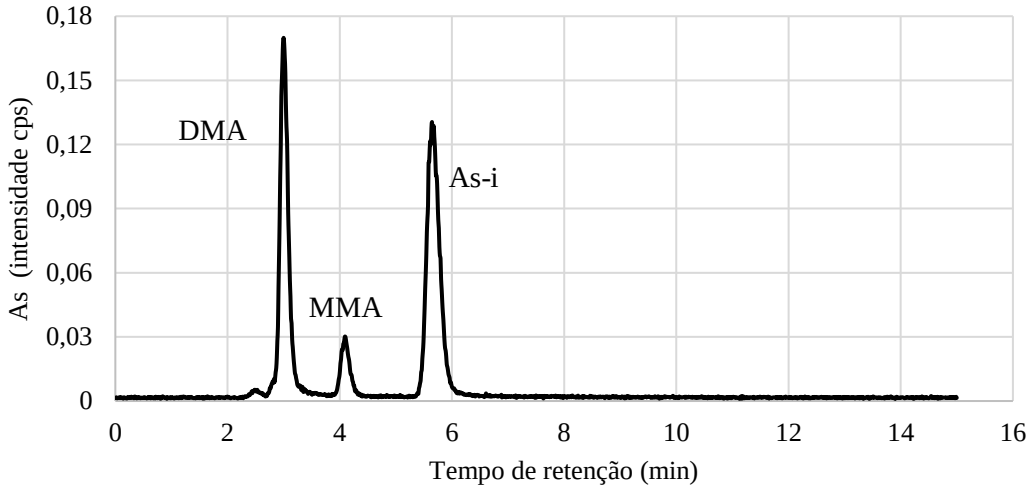


Figura 43. Cromatograma do CRM ERM-BCR-211

A relação linear entre o As total determinado anteriormente (item 5.3) por ICP-MS e o As total extraído por HPLC-ICP-MS (soma das espécies DMA, MMA e As-i) é apresentada na Figura 44. É uma relação linear forte (r = 0,9713 e p<0,0001), mostrando boa eficiência de extração. A recuperação média do extrato foi 82 %.

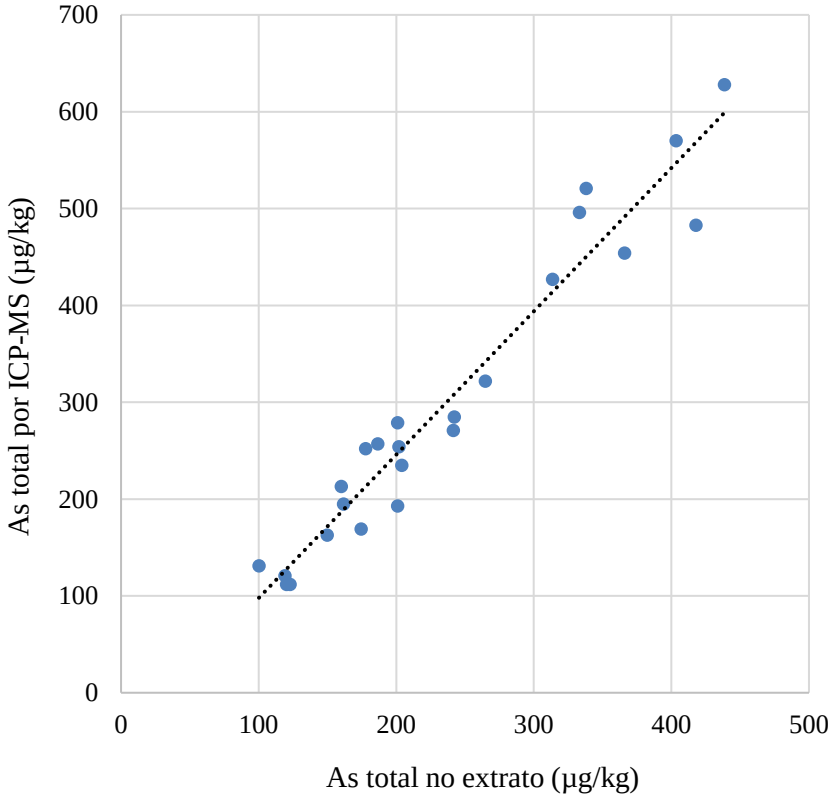


Figura 44. Gráfico de dispersão mostrando a relação linear entre o As total por ICP-MS e o As total do extrato (HPLC-ICP-MS) para 24 amostras de arroz integral, r = 0,9713 e p<0,0001

As frações de massa de DMA, MMA e As-i para todas as amostras estão na Figura 45. O As-i variou de 68 a 174 µg/kg. A fração de massa média foi de 123 ± 26 µg/kg, com RSD de 21 %, indicando que não há alta variabilidade de As-i entre as amostras. O valor relativo do As total na forma de As-i variou de 27 a 89 %, com média de 58 %. Por outro lado, o DMA variou de 10 a 303 µg/kg. O valor relativo de As total na forma de DMA variou de 11 a 70 %, sendo a média 41 %. A fração de massa média foi 110 ± 85 µg/kg, com RSD de 77 %, indicando alta variabilidade de DMA entre as amostras. De fato, de acordo com a Figura 46, aquelas amostras que, em primeira instância, apresentaram as maiores frações de massa para As total, na verdade, possuem mais DMA, como no caso das amostras 01, 02 e 03. Raab et al. (2007), estudando a captação e a translocação pelas raízes de AsV, MMA e DMA por 46 diferentes espécies de plantas, incluindo arroz, concluíram que a maioria das plantas estudadas apresenta maiores fatores de transferência para espécies metiladas do que para o As-i. Isso significa que as condições do solo (solos que promovem a metilação de As) ou a aplicação de herbicidas contendo As metilado podem resultar em níveis mais elevados dessas espécies na parte aérea das plantas. Agrupando as amostras do RS por cultivar, tem-se visivelmente alta variabilidade de DMA dentro de uma mesma cultivar (Figura 47), com RSD variando de 60 a 104 %. O As-i variou menos dentro de uma mesma cultivar (RSD de 10 a 41 %).

Resultados semelhantes para As-i em quinze amostras brasileiras de arroz sem casca (31,3 a 161,6 µg/kg) foram encontrados por Segura et al. (2016). Avaliando espécies de As em duas amostras de arroz sem casca brasileiro, Batista et al. (2011) encontraram frações de massa de As-i superiores aos valores do presente estudo, ou seja, 185,5 µg/kg e 190,5 µg/kg, com 70,1 µg/kg e 206,2 µg/kg de DMA e 14,2 µg/kg e 18,0 µg/kg de MMA.

Apesar da correlação positiva entre As-i e As total no extrato (Figura 48), observa-se nitidamente que as sete amostras com As total acima do limite estabelecido pela ANVISA (300 µg/kg) apresentaram valores de As-i diminuindo para As total crescente. De fato, fazendo uma análise somente com esses sete pares de dados, obtém se uma correlação negativa entre As-i e As total, $r = -0,8286$ para $p = 0,021$. Esse comportamento é interessante, pois reforça uma tendência de limitação na concentração de As-i no grão de arroz, mesmo para valores mais altos de As total.

A Figura 49 mostra a relação entre As-i e Cd para amostras de arroz integral, sendo que não foi observada correlação significativa entre ambos os conjuntos de dados. Embora tenha existido correlação positiva entre As total e Cd (Figura 38), a tendência de limitação na concentração de As-i, discutida no parágrafo anterior, parece explicar a sua não correlação com

Cd. Outro aspecto a se considerar é que a correlação entre As total e Cd foi realizada com um conjunto de 48 amostras, e na correlação entre As-i e Cd foi utilizado um subconjunto das 24 amostras que apresentaram mais As total.

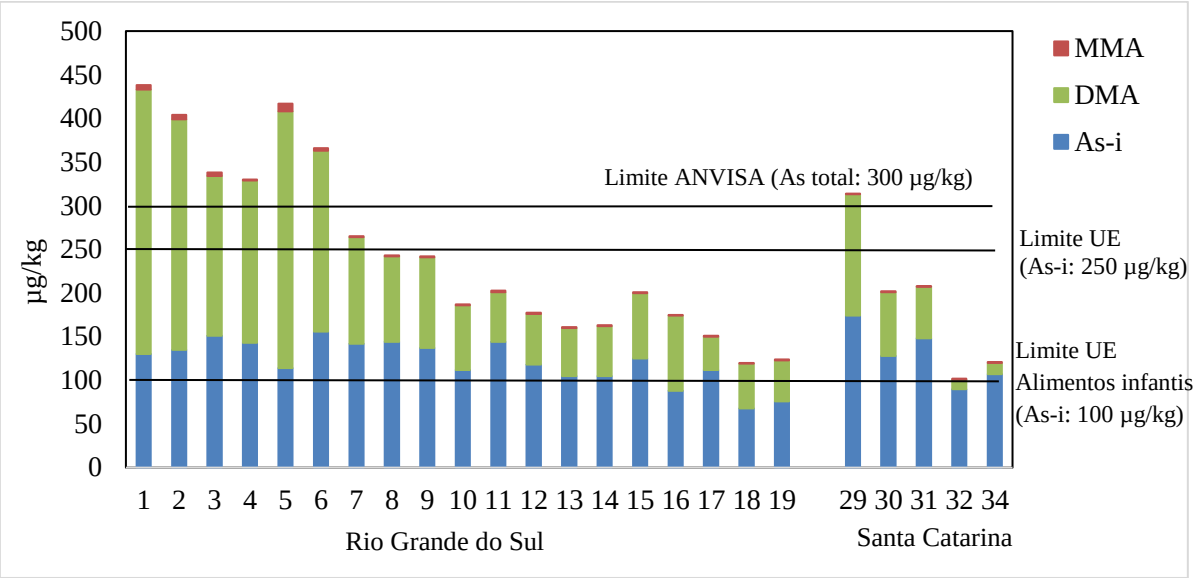


Figura 45. Frações de massa (µg/kg) de As-i, DMA and MMA nas amostras de arroz integral

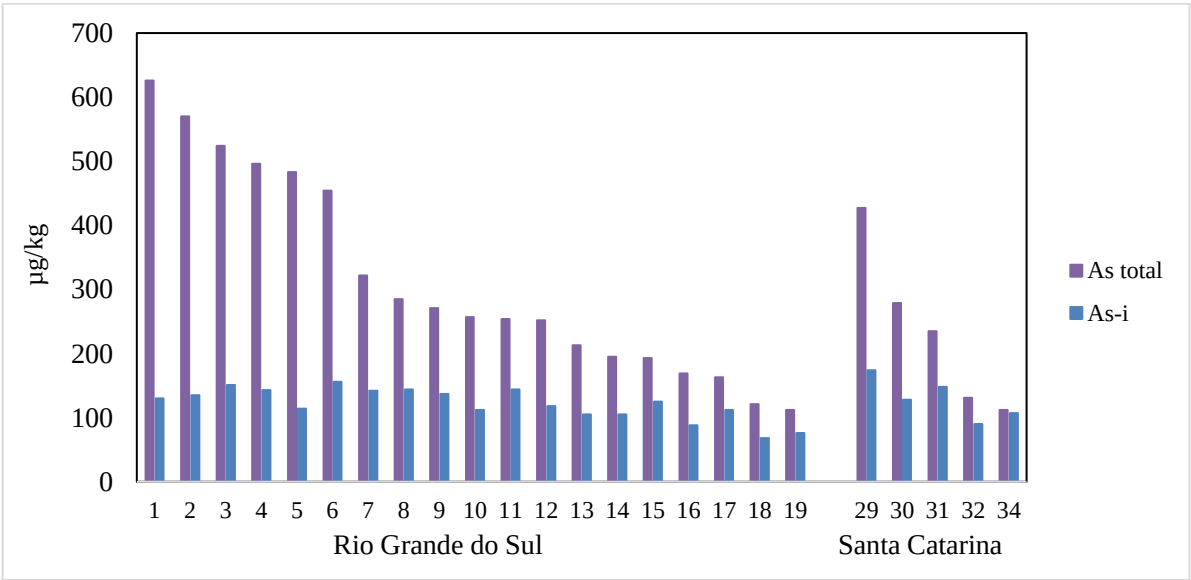


Figura 46. Frações de massa (µg/kg) de As-i e As total nas amostras de arroz integral

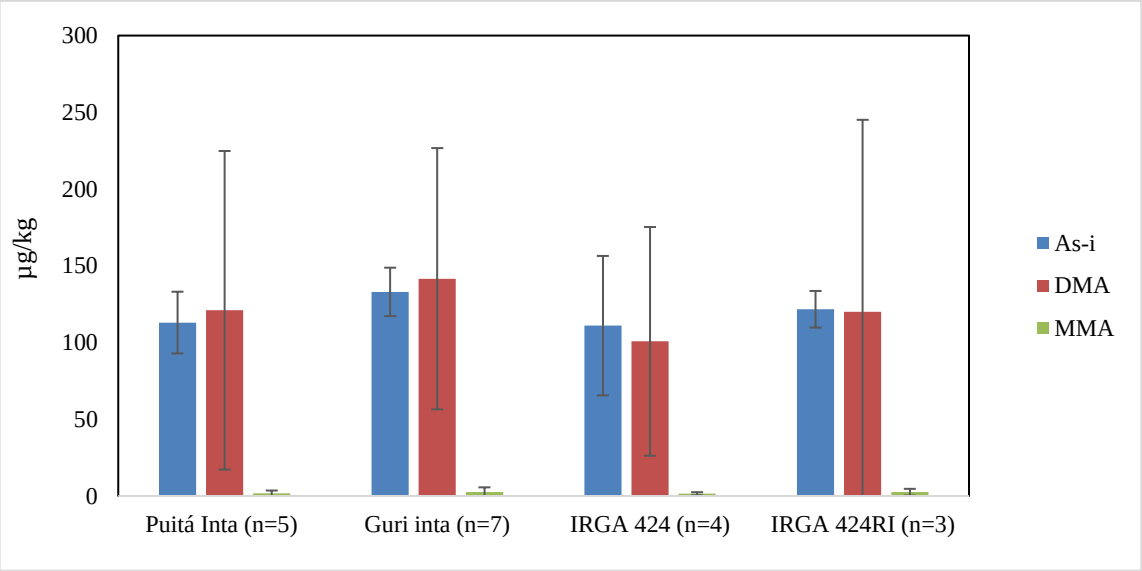


Figura 47. Espécies de As em grãos de arroz de diferentes cultivares do Rio Grande do Sul

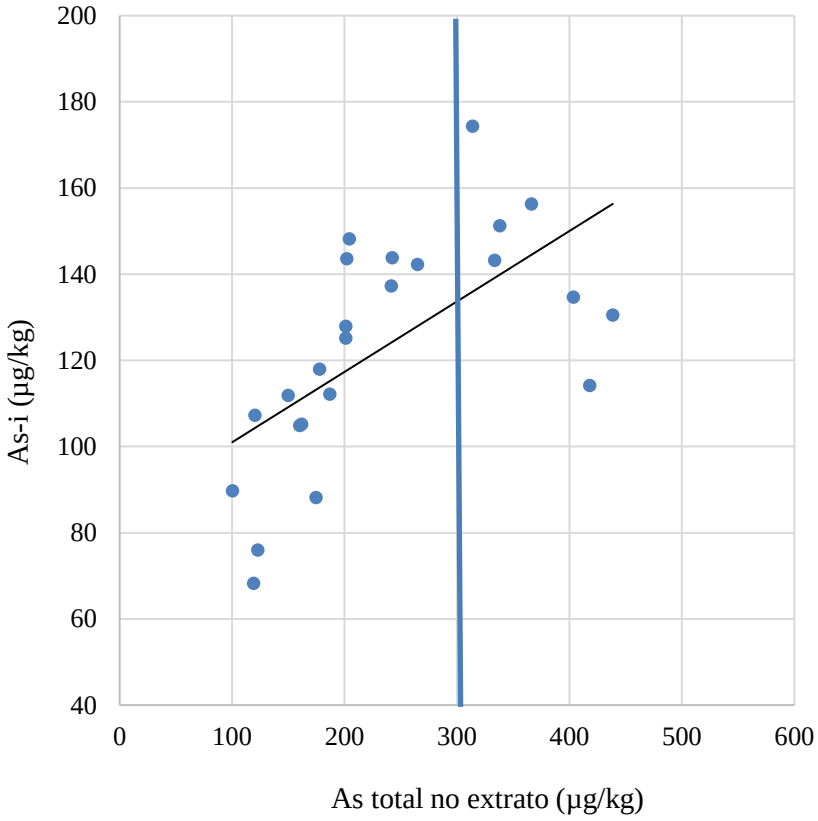


Figura 48. Gráfico de dispersão mostrando a correlação positiva entre As total do extrato e As-i em 24 amostras de arroz integral, r = 0,6288 e p = 0,0010

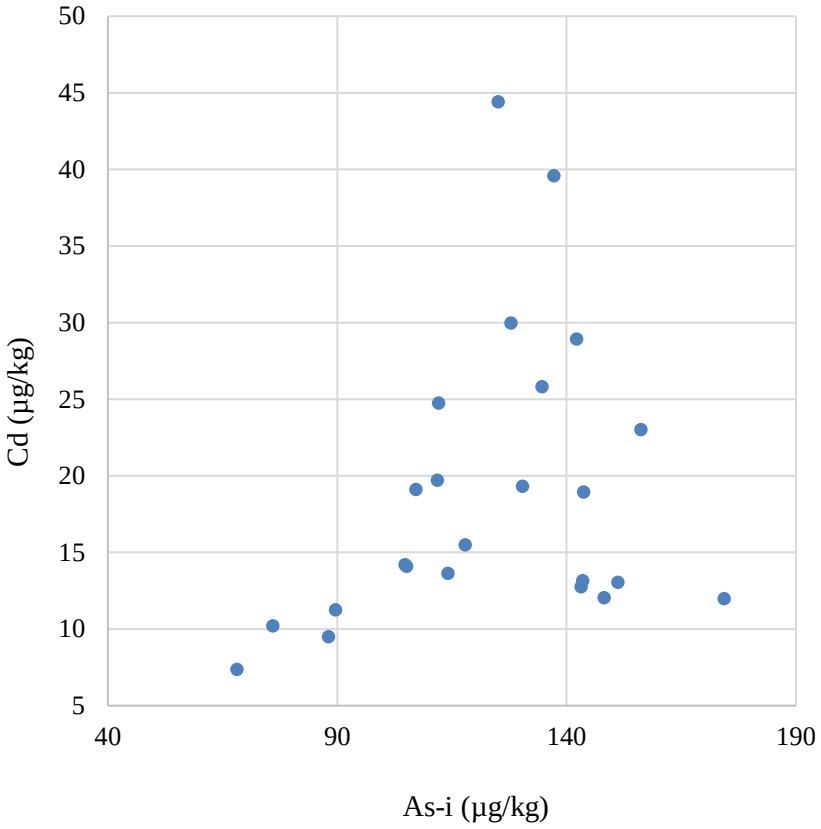


Figura 49. Gráfico de dispersão mostrando a relação entre As-i e Cd em 24 amostras de arroz integral, r = 0,2943 e p = 0,1627

A Tabela 17 compara os limites máximos para As total e As-i em diferentes países e regiões com os valores encontrados no presente estudo. Todas as amostras estavam abaixo do limite máximo de As-i em arroz estabelecido pela Comissão Europeia, China e Codex Alimentarius. No entanto, 80 % das amostras estavam acima do limite máximo (100 µg/kg) de As-i no arroz destinado à produção de alimentos para lactantes e crianças jovens, sendo inadequado para esse fim. De fato, após a introdução da legislação europeia em janeiro de 2016, uma pesquisa de mercado no Reino Unido identificou que a maioria dos produtos à base de arroz para bebês ainda excede o máximo estabelecido (SIGNES-PASTOR et al., 2017). Nesse contexto, deve-se ressaltar que as nove amostras de arroz do Mato Grosso apresentaram frações de massa de As bem menores que o limite máximo de As-i estabelecido pela legislação europeia.

Tabela 17. Limites máximos de As total e As-i no arroz estabelecidos por alguns países em comparação com As e As-i encontrados no presente estudo

País	Autoridade Normativa	Limite Máximo	As-i
Brasil	ANVISA	300 µg/kg As total (arroz)	<2,6 - 628 µg/kg
China	Ministry of Health	200 µg/kg As-i (arroz sem casca)	68 - 174 µg/kg
Internacional	Codex Alimentarius	350 µg/kg As-i (arroz sem casca)	68 - 174 µg/kg
União Europeia	Commission Regulation	250 µg/kg As-i (arroz sem casca)	68 - 174 µg/kg
União Europeia	Commission Regulation	100 µg/kg As-i (alimentos infantis)	68 - 174 µg/kg

A ingestão diária estimada (Estimated Daily Intake EDI) é um índice para estimar a transferência de um agente potencialmente nocivo dos alimentos para os seres humanos por meio de dieta e, amplamente, utilizado para o estudo da ingestão de elementos tóxicos. A ingestão diária depende do conteúdo do elemento nos alimentos, do consumo diário de alimentos e do peso corporal (CHAMANNEJADIAN et al., 2013). Os valores de EDI foram calculados para As e Cd, segundo a Equação 2:

$$EDI = (C \times Cons) / Bw \qquad (2)$$

em que C é a concentração do elemento no arroz; Cons é o consumo diário de arroz no Brasil por indivíduo, que é de 160 g, de acordo com dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE (2009), e Bw é o peso corpóreo (p.c.), que foi fixado em 60 kg neste estudo (AHMED et al., 2016). Segundo a Tabela 18, o EDI para As-i variou de 0,2 a 0,46 µg/kg de peso corpóreo por dia (p.c. dia), o que implica contribuições entre 9 % e 22 % para a ingestão semanal tolerável provisória (provisional torelable weekly intake - PTWI) de 15 µg/kg p.c. dia, estabelecida pelo Comitê de Especialistas em Aditivos em Alimentos da FAO/OMS (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives - JECFA) (WHO, 2011). Devido à longa meia-vida do Cd no organismo e seu efeito tóxico cumulativo, o JECFA fixou um consumo mensal tolerável provisório (provisional torelable monthly intake - PTMI), substituindo o PTWI previamente definido. Como o EDI para Cd variou de 0,01 a 0,12 µg/kg p.c. dia, obteve-se uma contribuição máxima de 14 % para o valor da PTMI (25 µg/kg p.c. dia para o Cd).

Tabela 18. EDI, % PTWI e %PTMI calculado para As-i e Cd presentes nas amostras de arroz integral

Amostra	Cultivar	Estado	As	As-i	Cd	EDI As-i	%PTWI*	EDI Cd	%PTMI**
1	Guri Inta	RS	257 ± 16	112	24,7 ± 0,4	0,30	14	0,07	8
2	IRGA 424		94 ± 4	--	11,0 ± 1,4	--	--	0,03	4
3	Puitá Inta		53 ± 4	--	7,4 ± 0,9	--	--	0,02	2
4	Guri Inta		34 ± 2	--	8,6 ± 0,3	--	--	0,02	3
5	Puitá Inta		195 ± 12	105	19,1 ± 1,5	0,28	13	0,05	6
6	IRGA 424		112 ± 6	76	10,2 ± 0,3	0,20	9	0,03	3
7	Guri Inta		193 ± 8	125	30,0 ± 2,3	0,33	16	0,08	10
8	Puitá Inta		169 ± 5	88	9,5 ± 0,1	0,23	11	0,03	3
9	IRGA 424		454 ± 22	156	23,0 ± 1,4	0,42	19	0,06	7
10	Guri Inta		521 ± 34	151	13,1 ± 1,3	0,40	19	0,03	4
11	Puitá Inta		74 ± 7	--	28,3 ± 2,9	--	--	0,08	9
12	IRGA 424		285 ± 24	144	18,9 ± 1,7	0,38	18	0,05	6
13	IRGA 424 RI		65 ± 8	--	8,0 ± 0,2	--	--	0,02	3
14	IRGA 424 RI		252 ± 7	118	15,5 ± 0,5	0,31	15	0,04	5
15	Guri Inta		254 ± 4	144	13,1 ± 1,1	0,38	18	0,04	4
16	Puitá Inta		213 ± 9	105	14,1 ± 0,9	0,28	13	0,04	5
17	Guri Inta		483 ± 38	114	13,6 ± 0,4	0,30	14	0,04	4
18	IRGA 424 RI		570 ± 21	135	25,8 ± 1,0	0,36	17	0,07	8
19	Puitá Inta		628 ± 28	130	44,4 ± 2,0	0,35	16	0,12	14
20	Guri Inta		322 ± 16	142	28,9 ± 1,3	0,38	18	0,08	9
21	IRGA 424 RI		163 ± 15	112	19,7 ± 2,2	0,30	14	0,05	6
22	Puitá Inta		271 ± 20	137	39,6 ± 1,1	0,37	17	0,11	13
23	IRGA 424 RI		24 ± 1	--	8,5 ± 0,5	--	--	0,02	3
24	IRGA 424		121 ± 5	68	7,4 ± 0,4	0,18	8	0,02	2
25	IRGA 424		62 ± 5	--	11,1 ± 0,6	--	--	0,03	4
26	IRGA 424 RI		81 ± 6	--	18,0 ± 0,2	--	--	0,05	6
27	Puitá Inta		73 ± 5	--	36,2 ± 2,3	--	--	0,10	12
28	Guri Inta		496 ± 23	143	12,7 ± 0,3	0,38	18	0,03	4

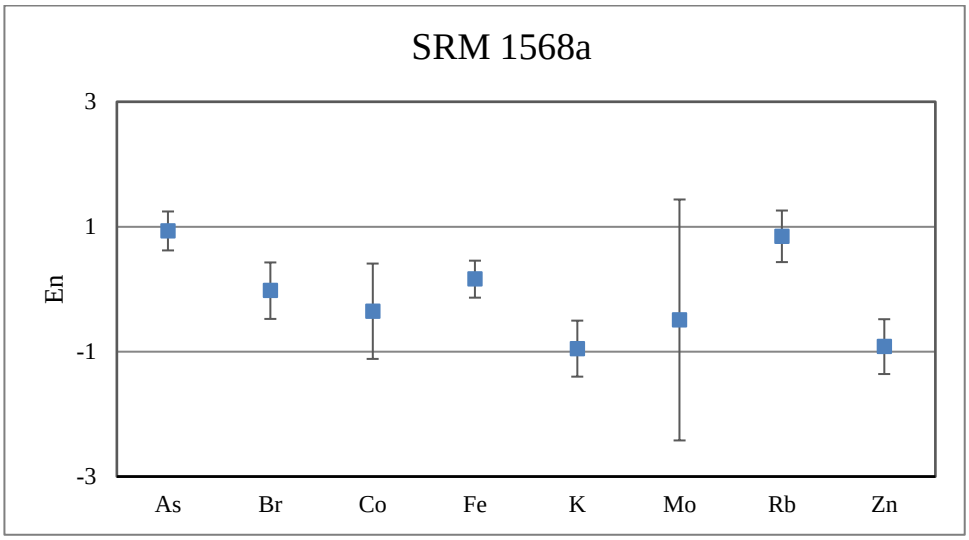
Tabela 18. EDI, % PTWI e %PTMI calculado para As-i e Cd presentes nas amostras de arroz integral *(continuação)*

Amostra	Cultivar	Estado	As	As-i	Cd	EDI As-i	%PTWI*	EDI Cd	%PTMI**
29	Tio Taka	SC	131 ± 6	90	11,2 ± 0,6	0,24	11	0,03	4
30	Epagri 109		90 ± 1	--	6,5 ± 0,6	--	--	0,02	2
31	Andosan		102 ± 1	--	5,4 ± 0,6	--	--	0,01	2
32	SCS 112		123 ± 10	--	9,3 ± 0,9	--	--	0,02	3
33	Epagri 109		69 ± 3	--	5,3 ± 0,5	--	--	0,01	2
34	SCS 118		64 ± 2	--	5,5 ± 0,3	--	--	0,01	2
35	Epagri 109		427 ± 26	174	12,0 ± 0,6	0,46	22	0,03	4
36	Tio taka		235 ± 9	148	12,0 ± 0,8	0,39	18	0,03	4
37	Andosan		279 ± 10	128	19,3 ± 0,6	0,34	16	0,05	6
38	Epagri 109		94 ± 7	--	28,9 ± 1,2	--	--	0,08	9
39	Tio taka		112 ± 5	107	14,2 ± 0,6	0,29	13	0,04	5
40	Sertaneja	MT	5,9 ± 0,4	--	2,9 ± 0,1	--	--	0,01	1
41	Esmeralda		4,3 ± 0,2	--	4,4 ± 0,4	--	--	0,01	1
42	Esmeralda		4,1 ± 0,2	--	3,0 ± 0,1	--	--	0,01	1
43	Sertaneja		3,9 ± 0,3	--	3,3 ± 0,4	--	--	0,01	1
44	Sertaneja		4,2 ± 0,3	--	3,1 ± 0,3	--	--	0,01	1
45	Esmeralda		<LOD***	--	9,9 ± 0,3	--	--	0,03	3
46	AN Cambará		3,0 ± 0,1	--	6,6 ± 0,5	--	--	0,02	2
47	ANA 6005		2,4 ± 0,1	--	7,6 ± 0,5	--	--	0,02	2
48	Sertaneja		6,4 ± 0,4	--	11,9 ± 0,6	--	--	0,03	4

*PTWI As-i: 15 µg/kg peso corpóreo dia
**PTWI Cd: 2,5 µg/kg peso corpóreo dia
***LOD As: 2,6 µg/kg

5.6 Outros elementos químicos

Além do As, a NAA permitiu a determinação de Br, Co, Cs, Fe, K, Mo, Na, Rb e Zn nas amostras de arroz. Os resultados médios (n = 2) constam da Tabela 19. Nenhuma correlação linear positiva foi observada entre os elementos químicos, incluindo o As. Com exceção do K (RSD de 14 %) e Zn (RSD de 10 %), todos os elementos apresentaram RSD acima de 40 %, com alta variabilidade entre as amostras. A Figura 50 mostra os En Scores dos materiais de referência certificados para os mesmos elementos, que ficaram entre os limites permitidos (1,0 e -1,0), exceto Na no material SRM 1568a. As Figuras 51 – 59 trazem as frações de massa médias dos elementos químicos para as diferentes cultivares estudadas (quando n ≥ 3). Para o Fe, dois resultados foram excluídos por apresentarem outliers, provavelmente devido à contaminação decorrente do processo de moagem.



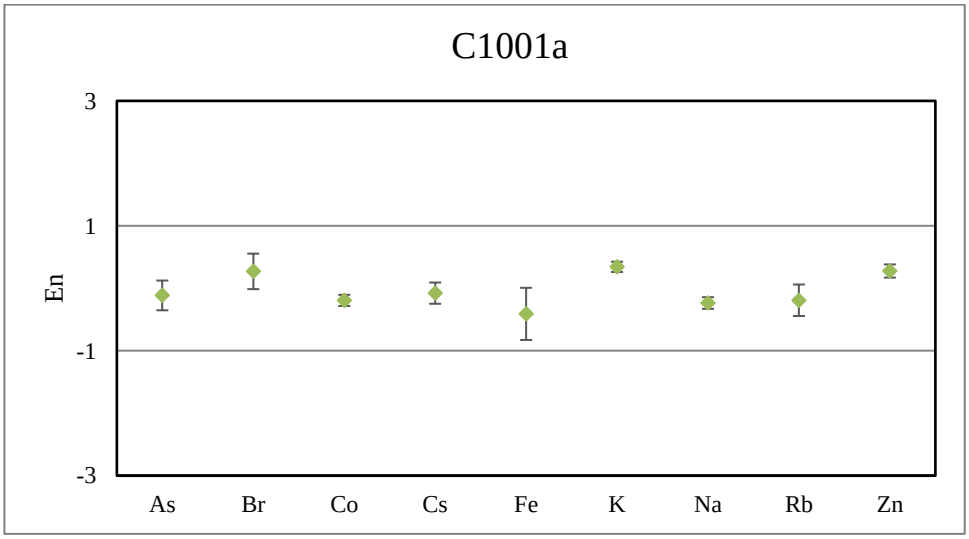


Figura 50. En scores médios e desvios padrões (n = 8) dos elementos químicos nos materiais de referência SRM1568a e C1001a

Tabela 19. Frações de massa médias (mg/kg) e respectivas incertezas analíticas (n = 2) de elementos químicos em amostras de arroz integral de diferentes regiões e cultivares do Brasil analisadas por NAA

Estado	Cultivar	As	Br	Co	Cs	Fe	K	Mo	Na	Rb	Zn
RS	Guri Inta	0,53 ± 0,03	1,06 ± 0,06	0,438 ± 0,019	0,073 ± 0,005	11,4 ± 1,0	2618 ± 97	0,6 ± 0,2	3,9 ± 0,2	14,1 ± 0,6	23,5 ± 0,7
RS	Guri Inta	0,53 ± 0,03	1,08 ± 0,06	0,059 ± 0,002	0,084 ± 0,005	9,5 ± 1,3	2434 ± 90	0,5 ± 0,1	3,6 ± 0,3	13,5 ± 0,5	23,4 ± 0,8
RS	Guri Inta	0,33 ± 0,02	0,46 ± 0,03	0,052 ± 0,003	0,030 ± 0,003	11,0 ± 0,8	2371 ± 87	1,0 ± 0,1	3,8 ± 0,2	9,8 ± 0,4	25,9 ± 0,9
RS	Guri Inta	0,27 ± 0,01	0,60 ± 0,03	0,245 ± 0,012	0,202 ± 0,011	16,3 ± 1,2	2327 ± 87	0,8 ± 0,3	3,5 ± 0,2	22,4 ± 0,9	23,6 ± 0,8
RS	Guri Inta	0,25 ± 0,02	0,25 ± 0,02	0,014 ± 0,001	0,055 ± 0,004	11,5 ± 1,0	2493 ± 94	0,7 ± 0,1	8,4 ± 0,4	5,4 ± 0,2	28,5 ± 1,0
RS	Guri Inta	0,21 ± 0,01	2,68 ± 0,15	0,059 ± 0,003	0,025 ± 0,003	11,3 ± 0,9	2484 ± 99	1,1 ± 0,2	3,3 ± 0,2	18,4 ± 0,7	22,8 ± 0,7
RS	Guri Inta	0,04 ± 0,01	1,19 ± 0,07	0,253 ± 0,012	0,031 ± 0,003	12,3 ± 0,9	2304 ± 93	0,4 ± 0,1	3,1 ± 0,2	9,4 ± 0,4	26,2 ± 0,9
RS	Guri Inta	0,10 ± 0,01	1,22 ± 0,07	0,036 ± 0,002	0,023 ± 0,002	11,0 ± 1,0	2242 ± 81	0,4 ± 0,2	3,0 ± 0,1	25,5 ± 1,2	21,0 ± 0,8
RS	Puitá Inta	0,65 ± 0,03	1,05 ± 0,06	0,050 ± 0,003	0,068 ± 0,004	11,4 ± 1,5	2650 ± 105	1,7 ± 0,2	3,9 ± 0,3	31,0 ± 1,3	26,4 ± 0,8
RS	Puitá Inta	0,29 ± 0,02	0,34 ± 0,02	0,034 ± 0,002	0,018 ± 0,002	12,3 ± 1,0	2638 ± 95	1,3 ± 0,2	5,6 ± 0,3	6,5 ± 0,3	26,9 ± 0,9
RS	Puitá Inta	0,22 ± 0,01	0,25 ± 0,02	0,016 ± 0,001	0,237 ± 0,014	13,2 ± 1,2	2478 ± 88	0,5 ± 0,2	10,2 ± 0,4	11,0 ± 0,4	28,7 ± 0,9
RS	Puitá Inta	0,20 ± 0,01	0,65 ± 0,04	0,181 ± 0,010	0,247 ± 0,015	14,3 ± 1,1	2171 ± 82	0,7 ± 0,4	4,1 ± 0,2	10,1 ± 0,4	27,8 ± 1,0
RS	Puitá Inta	0,17 ± 0,01	2,87 ± 0,16	0,257 ± 0,013	0,211 ± 0,012	11,5 ± 1,1	2309 ± 89	0,5 ± 0,1	4,1 ± 0,2	31,6 ± 1,3	28,0 ± 0,9
RS	Puitá Inta	0,08 ± 0,01	1,55 ± 0,09	0,269 ± 0,011	0,320 ± 0,018	19,8 ± 1,3	2285 ± 90	0,6 ± 0,2	3,8 ± 0,2	20,5 ± 0,8	27,1 ± 0,8
RS	Puitá Inta	0,08 ± 0,01	1,66 ± 0,10	0,307 ± 0,012	0,365 ± 0,020	11,0 ± 1,2	2213 ± 89	0,7 ± 0,2	3,6 ± 0,2	21,3 ± 0,8	23,6 ± 0,8
RS	Puitá Inta	0,06 ± 0,01	3,58 ± 0,20	0,157 ± 0,009	0,084 ± 0,005	11,1 ± 1,1	2091 ± 84	0,5 ± 0,1	3,9 ± 0,2	21,4 ± 0,8	21,4 ± 0,7
RS	IRGA 424	0,10 ± 0,01	1,32 ± 0,08	0,332 ± 0,014	0,301 ± 0,016	9,5 ± 1,3	2090 ± 72	0,5 ± 0,1	3,9 ± 0,2	25,7 ± 1,2	22,3 ± 1,0
RS	IRGA 424	0,46 ± 0,02	0,63 ± 0,04	0,032 ± 0,003	0,044 ± 0,003	9,0 ± 0,9	2452 ± 87	0,9 ± 0,1	4,0 ± 0,2	19,1 ± 0,8	25,6 ± 0,9
RS	IRGA 424	0,29 ± 0,02	1,31 ± 0,09	0,400 ± 0,016	0,201 ± 0,012	13,0 ± 1,1	2701 ± 103	1,1 ± 0,2	4,4 ± 0,3	29,6 ± 1,1	20,3 ± 0,6
RS	IRGA 424	0,13 ± 0,01	3,68 ± 0,22	0,225 ± 0,009	0,174 ± 0,010	12,7 ± 1,2	2389 ± 102	0,6 ± 0,1	4,0 ± 0,2	32,2 ± 1,2	25,2 ± 0,8
RS	IRGA 424	0,12 ± 0,01	1,38 ± 0,08	0,405 ± 0,020	0,316 ± 0,019	10,8 ± 0,9	2293 ± 89	0,6 ± 0,2	4,0 ± 0,2	26,0 ± 1,0	22,9 ± 0,7
RS	IRGA 424	0,07 ± 0,01	2,04 ± 0,12	0,654 ± 0,024	0,315 ± 0,018	10,0 ± 1,1	2264 ± 92	0,6 ± 0,1	4,1 ± 0,2	25,3 ± 1,0	24,3 ± 0,8
RS	IRGA 424 RI	0,54 ± 0,03	1,12 ± 0,07	0,051 ± 0,003	0,103 ± 0,006	11,0 ± 1,2	2561 ± 102	1,1 ± 0,2	4,6 ± 0,2	27,1 ± 1,0	24,3 ± 0,7
RS	IRGA 424 RI	0,26 ± 0,02	0,21 ± 0,01	0,019 ± 0,002	0,165 ± 0,009	9,4 ± 0,9	2574 ± 98	0,7 ± 0,2	11,5 ± 0,5	9,1 ± 0,4	25,4 ± 0,8
RS	IRGA 424 RI	0,17 ± 0,01	0,32 ± 0,02	0,110 ± 0,005	0,058 ± 0,004	54,7 ± 2,6	2795 ± 106	1,2 ± 0,2	3,6 ± 0,2	17,3 ± 0,7	27,6 ± 1,0
RS	IRGA 424 RI	0,09 ± 0,01	1,61 ± 0,09	0,228 ± 0,009	0,407 ± 0,022	11,9 ± 1,1	2471 ± 95	0,7 ± 0,2	4,1 ± 0,2	36,2 ± 1,4	24,9 ± 0,8
RS	IRGA 424 RI	0,07 ± 0,01	1,83 ± 0,11	0,294 ± 0,012	0,358 ± 0,019	9,4 ± 1,1	2275 ± 89	0,6 ± 0,3	3,9 ± 0,2	27,0 ± 1,0	22,0 ± 0,7
RS	IRGA 424 RI	0,03 ± 0,01	2,29 ± 0,14	0,114 ± 0,005	0,298 ± 0,017	10,8 ± 1,0	1793 ± 72	0,4 ± 0,1	3,6 ± 0,2	16,6 ± 0,6	26,0 ± 0,8

Tabela 19. Frações de massa médias (mg/kg) e respectivas incertezas analíticas (n=2) de elementos químicos em amostras de arroz integral de diferentes regiões e cultivares do Brasil analisadas por NAA

(continuação)

Estado	Cultivar	As	Br	Co	Cs	Fe	K	Mo	Na	Rb	Zn
SC	EPAGRI 109	0,43 ± 0,02	0,53 ± 0,03	0,190 ± 0,010	0,017 ± 0,004	514,5 ± 19,9	2542 ± 105	4,6 ± 0,5	5,5 ± 0,3	19,7 ± 0.8	25.4 ± 0.8
SC	EPAGRI 109	0,09 ± 0,01	0,36 ± 0,02	0,037 ± 0,003	0,174 ± 0,010	10,0 ± 1,0	2421 ± 93	0,5 ± 0,2	10,8 ± 0,5	19,5 ± 0.8	26.5 ± 1.0
SC	EPAGRI 109	0,07 ± 0,01	0,32 ± 0,02	0,053 ± 0,003	0,196 ± 0,012	10,3 ± 1,0	2162 ± 86	0,4 ± 0,1	10,9 ± 0,4	24,3 ± 1.0	27.2 ± 0.9
SC	EPAGRI 109	0,10 ± 0,01	0,31 ± 0,02	0,037 ± 0,003	0,004 ± 0,002	8,2 ± 0,9	2470 ± 87	0,4 ± 0,1	8,5 ± 0,3	8,0 ± 0.4	25.1 ± 1.0
SC	BRS Andosan	0,29 ± 0,02	0,64 ± 0,04	0,141 ± 0,013	0,115 ± 0,012	11,4 ± 1,1	2313 ± 84	1,1 ± 0,1	3,4 ± 0,2	20,4 ± 0.8	24.6 ± 0.7
SC	BRS Andosan	0,10 ± 0,01	0,38 ± 0,02	0,042 ± 0,003	0,178 ± 0,010	14,0 ± 1,2	2280 ± 85	0,5 ± 0,1	9,8 ± 0,4	11,9 ± 0.5	27.6 ± 1.1
SC	SCS Tio Taka	0,24 ± 0,02	0,51 ± 0,03	0,026 ± 0,002	0,017 ± 0,002	12,5 ± 1,1	2503 ± 92	1,4 ± 0,2	3,4 ± 0,2	19,3 ± 0.7	24.3 ± 0.7
SC	SCS Tio Taka	0,12 ± 0,01	0,34 ± 0,02	0,032 ± 0,002	0,006 ± 0,002	9,7 ± 0,8	2489 ± 83	0,3 ± 0,1	10,0 ± 0,6	10,8 ± 0.5	25.2 ± 1.0
SC	SCS Tio Taka	0,14 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,022 ± 0,002	0,297 ± 0,018	8,7 ± 0,9	2314 ± 90	0,5 ± 0,3	11,6 ± 0,4	12,6 ± 0.5	28.9 ± 1.1
SC	SCS 112	0,13 ± 0,01	0,35 ± 0,02	0,113 ± 0,006	0,200 ± 0,011	16,8 ± 1,2	2313 ± 98	0,6 ± 0,1	9,3 ± 0,4	23,9 ± 0.9	30.5 ± 1.0
SC	SCS 118	0,07 ± 0,01	0,31 ± 0,02	0,064 ± 0,004	0,193 ± 0,011	33,5 ± 1,7	2351 ± 92	0,6 ± 0,1	11,2 ± 0,4	26,1 ± 1.0	28.5 ± 0.9
MT	BRS Sertaneja	<LD*	0,37 ± 0,02	0,001 ± 0,000	0,029 ± 0,002	10,3 ± 1,2	1530 ± 64	0,7 ± 0,1	4,4 ± 0,2	10,1 ± 0,4	20,6 ± 0.7
MT	BRS Sertaneja	<LD*	0,31 ± 0,02	0,001 ± 0,000	0,030 ± 0,002	9,7 ± 0,8	1514 ± 63	0,6 ± 0,1	4,1 ± 0,2	10,3 ± 0,4	20,5 ± 0.7
MT	BRS Sertaneja	<LD*	0,17 ± 0,01	0,001 ± 0,001	0,062 ± 0,004	10,7 ± 0,8	1561 ± 59	0,2 ± 0,1	3,5 ± 0,2	10,4 ± 0,4	27,6 ± 0.9
MT	BRS Sertaneja	<LD*	0,04 ± 0,01	0,005 ± 0,001	0,029 ± 0,003	9,9 ± 0,8	1957 ± 76	0,6 ± 0,1	3,9 ± 0,2	11,7 ± 0,5	23,9 ± 0.9
MT	BRS Esmeralda	<LD*	0,32 ± 0,02	0,013 ± 0,001	0,036 ± 0,003	14,1 ± 1,1	1498 ± 64	0,5 ± 0,1	4,1 ± 0,2	9,5 ± 0,4	23,1 ± 0.8
MT	BRS Esmeralda	<LD*	0,22 ± 0,01	<LD*	0,051 ± 0,003	10,4 ± 0,9	1484 ± 58	0,3 ± 0,1	4,2 ± 0,2	11,9 ± 0,5	24,9 ± 0,9
MT	BRS Esmeralda	<LD*	0,13 ± 0,01	<LD*	0,010 ± 0,002	12,6 ± 1,1	1819 ± 81	0,5 ± 0,1	6,5 ± 0,3	2,6 ± 0,1	27,7 ± 1,0
MT	ANA 6005	<LD*	0,20 ± 0,01	<LD*	0,011 ± 0,002	11,4 ± 0,9	1687 ± 65	0,6 ± 0,1	3,3 ± 0,2	10,5 ± 0,4	22,1 ± 0,8
MT	Cambará	<LD*	0,22 ± 0,01	<LD*	0,04 ± 0,003	10,0 ± 1,0	1504 ± 58	0,6 ± 0,1	3,6 ± 0,2	9,4 ± 0,4	25,5 ± 0,9

*LD: 0,07 mg/kg

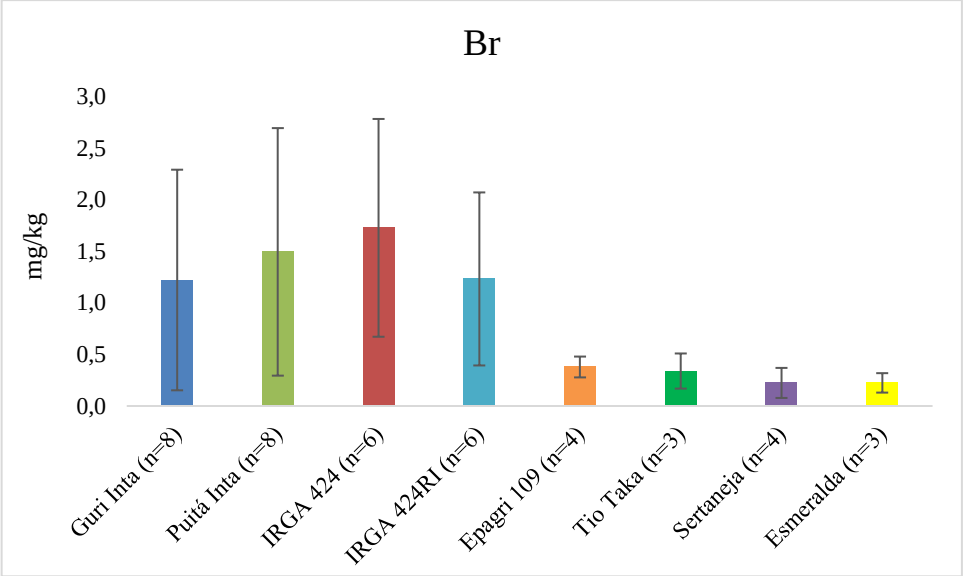


Figura 51. Frações de massa médias e desvios padrões de Br (mg/kg) para as diferentes cultivares de arroz

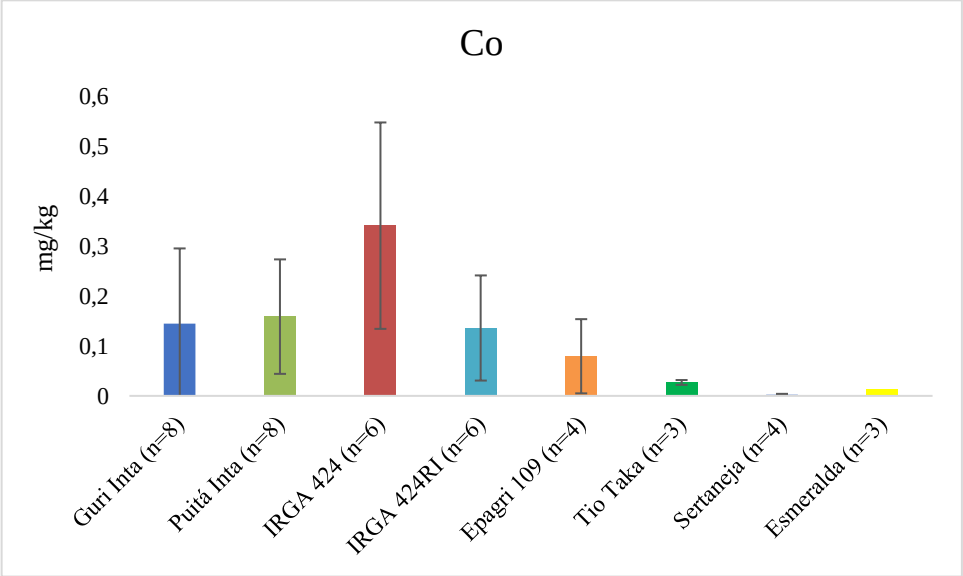


Figura 52. Frações de massa médias e desvios padrões de Co (mg/kg) para as diferentes cultivares de arroz

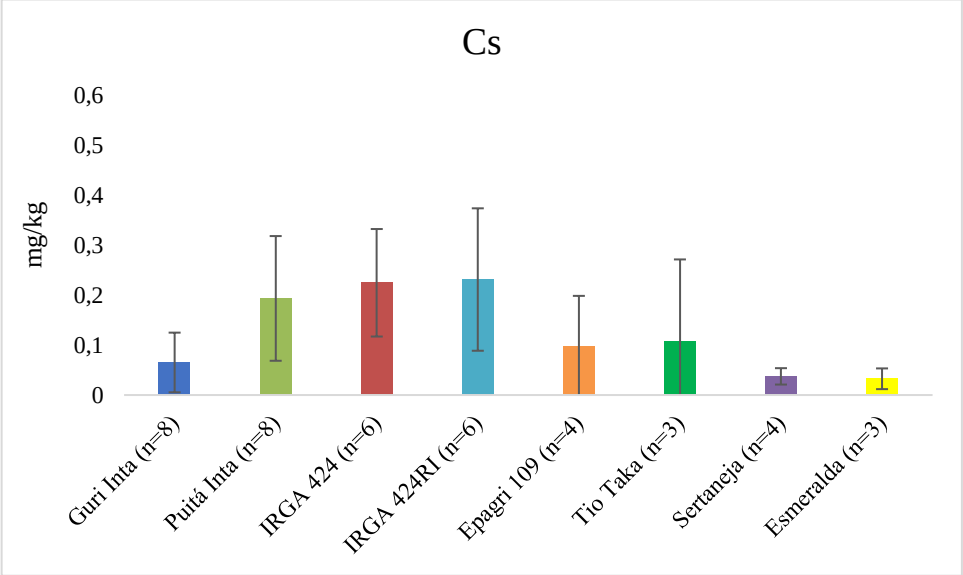


Figura 53. Frações de massa médias e desvios padrões de Cs (mg/kg) para as diferentes cultivares de arroz

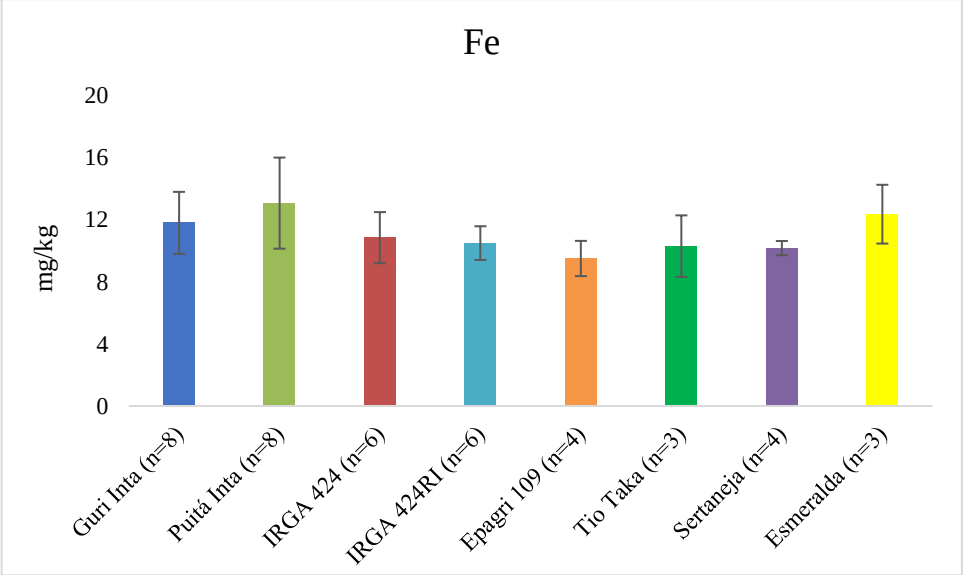


Figura 54. Frações de massa médias e desvios padrões de Fe (mg/kg) para as diferentes cultivares de arroz

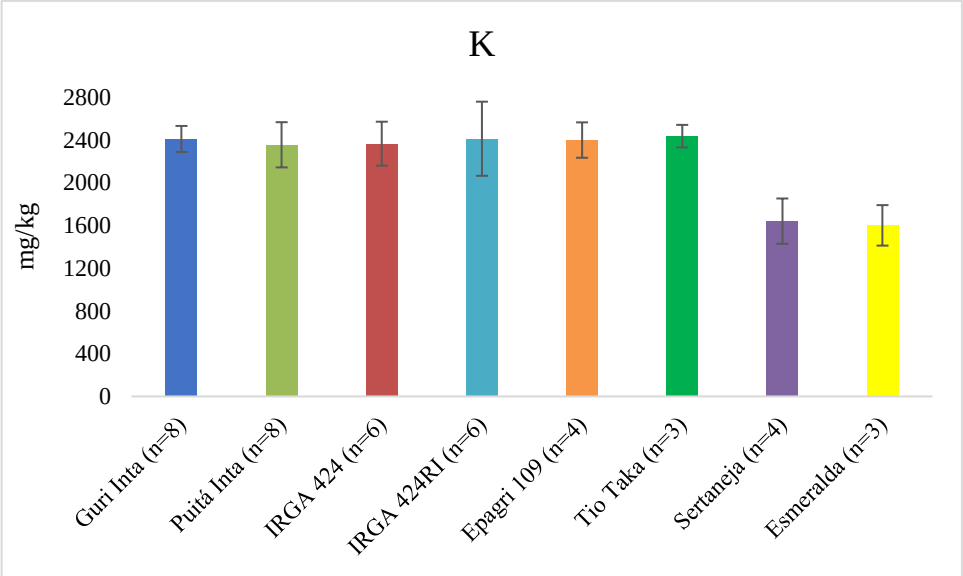


Figura 55. Frações de massa médias e desvios padrões de K (mg/kg) para as diferentes cultivares de arroz

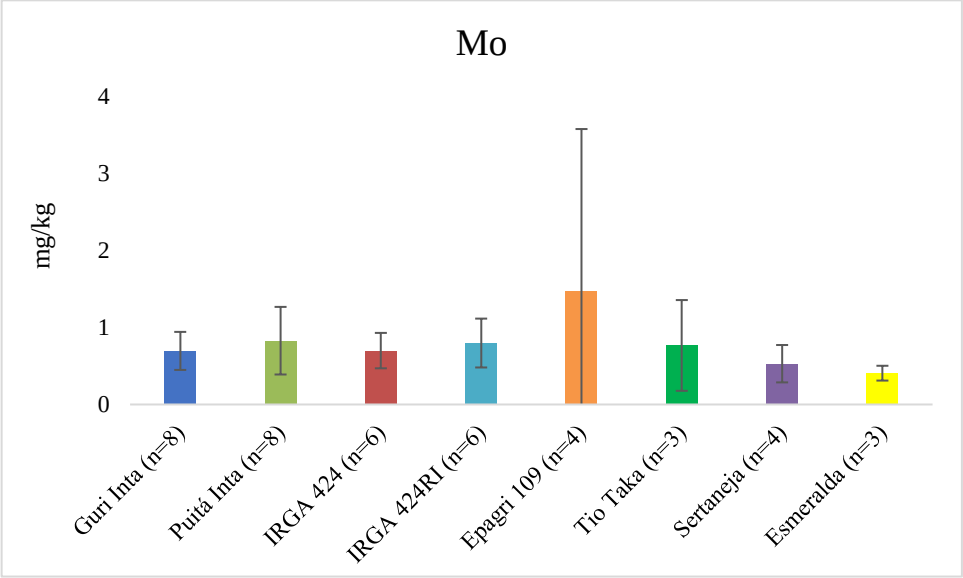


Figura 56. Frações de massa médias e desvios padrões de Mo (mg/kg) para as diferentes cultivares de arroz

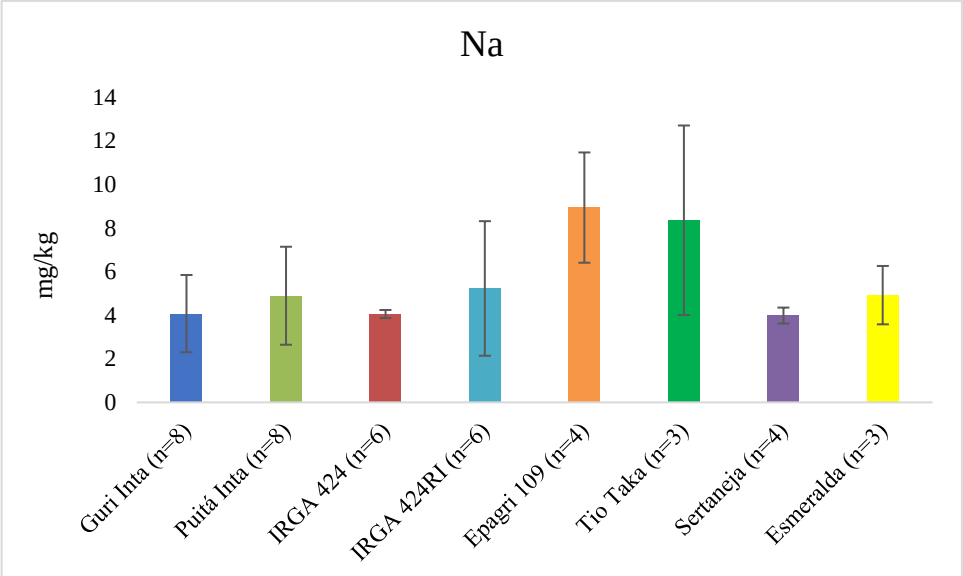


Figura 57. Frações de massa médias de Na e desvios padrões (mg/kg) para as diferentes cultivares de arroz

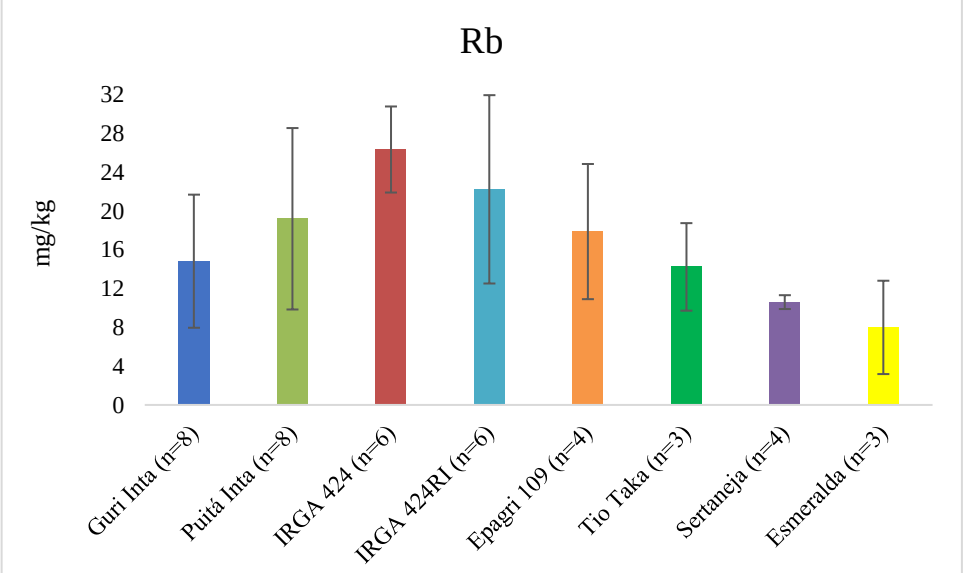


Figura 58. Frações de massa médias e desvios padrões de Rb (mg/kg) para as diferentes cultivares de arroz

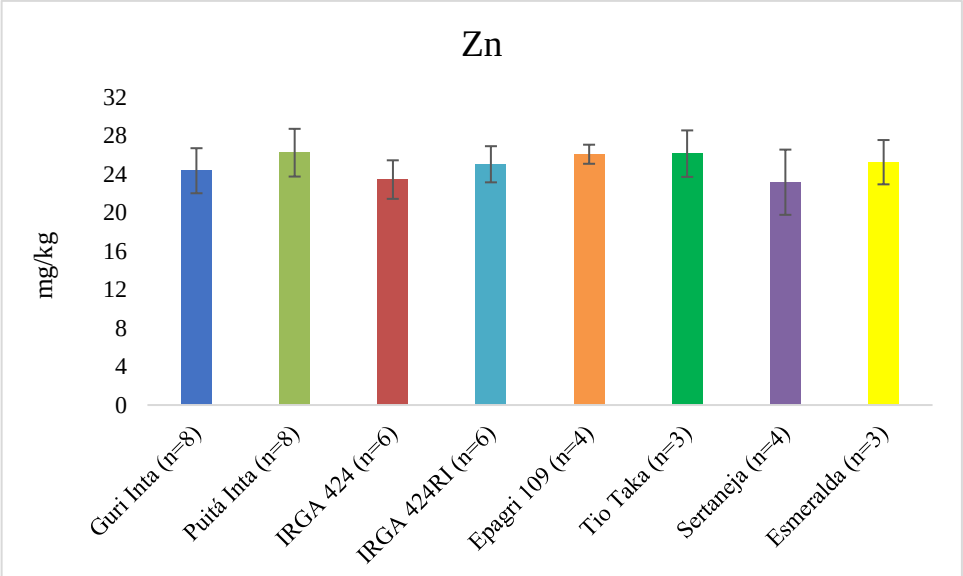


Figura 59. Frações de massa médias e desvios padrões de Zn (mg/kg) para as diferentes cultivares de arroz

5.7 Arsênio e demais elementos químicos em arroz do Rio Grande do Sul

No estado do Rio Grande do Sul foram coletadas 28 amostras de arroz, o que possibilitou uma análise mais aprofundada da região. Conforme exposto anteriormente, a NAA permitiu a determinação de As e também de outros elementos químicos nas amostras de arroz. Para avaliar o grau de exatidão obtido para dois CRM's utilizados no controle da qualidade (SRM 1568a rice flour e CRM-AGRO C1001-a Arroz Integral), os En escores foram calculados comparando as frações de massa dos elementos químicos aos valores certificados. Os escores médios (n = 5) estavam dentro do limite de ± 1,0 para todos os elementos. Isso demonstra que o procedimento analítico foi adequado, pois as frações de massa se encaixam dentro dos intervalos definidos pela combinação de incertezas expandidas da medição e do valor certificado.

De acordo com o Instituto Rio Grandense do Arroz (IRGA), o estado é dividido em 6 regiões produtoras de arroz, ou seja, Fronteira Oeste (FO), Campanha (CAM), Depressão Central (DC), Planície Costeira Interna (PCI), Planície Costeira Externa (PCE) e Zona Sul (ZS). A Tabela 20 divide as amostras por região, de acordo com a cultivar. A Figura 60 ilustra os locais de amostragem.

Tabela 20. Amostras de arroz coletadas no Rio Grande do Sul

Cultivar / Região	Guri Inta	Puitá Inta	IRGA424	IRGA424 RI	TOTAL
Campanha (CAM)	2	2	1	1	6
Depressão Central (DC)	1	1	-	1	3
Fronteira Oeste (FO)	4	4	5	3	16
Planície Costeira Externa (PCE)	1	1	-	1	3
TOTAL	8	8	6	6	28

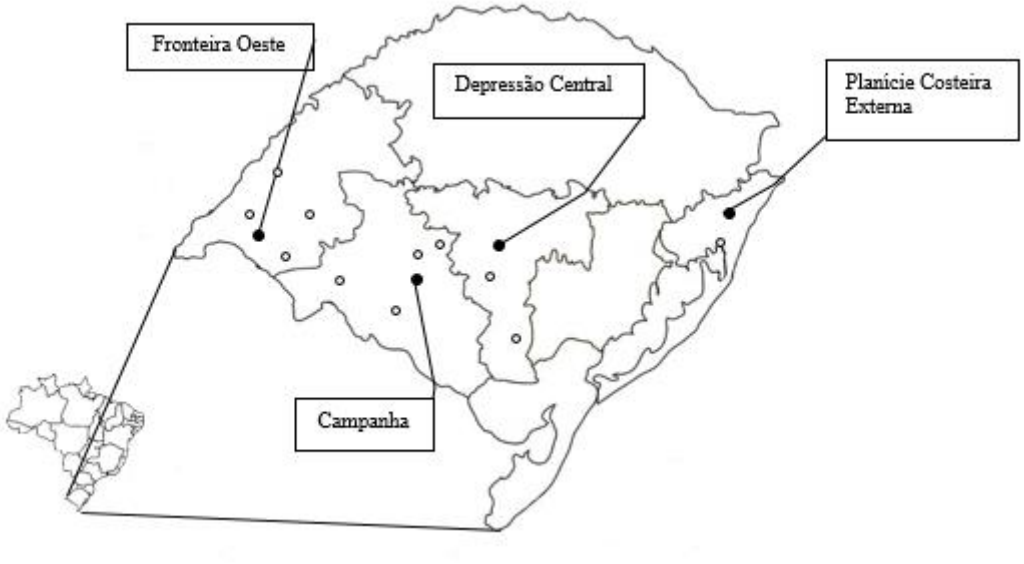


Figura 60. Localização da amostragem no estado do Rio Grande do Sul

As frações de massa e incertezas analíticas (n = 2) obtidas para o As total (mg/kg) podem ser verificadas na Figura 61. Das sete amostras com frações de massa acima do limite máximo de As total em arroz (0,3 mg/kg) estabelecido pela ANVISA, quatro são da cultivar Guri Inta e quatro são da região de Campanha (CAM). A fração de massa média (n = 28) As total nas amostras de arroz foi de 0,243 ± 0,183 mg/kg (de 0,027 mg/kg a 0,646 mg/kg), com um RSD de 76 %. Estudos anteriores relataram faixas similares de As total no arroz integral brasileiro (0,189 - 0,393 mg/kg (POLETTI et al, 2014) e 0,101 - 0,190 mg/kg (MATAVELLI et al, 2016).

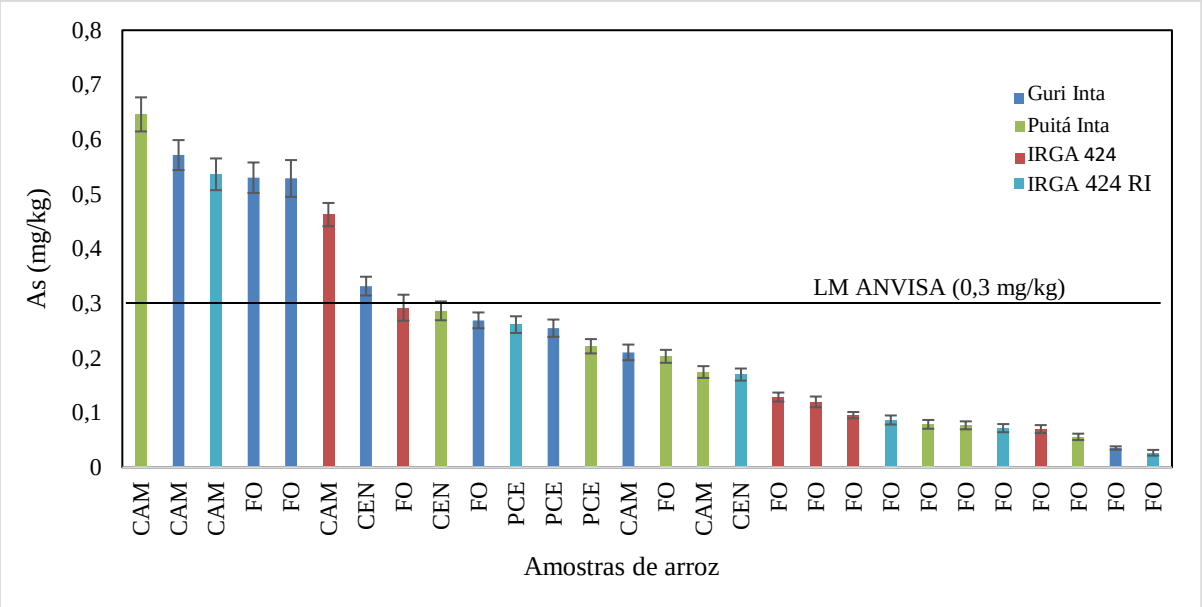


Figura 61. Frações de massa de As e respectivas incertezas padrão (n = 2, mg/kg) em arroz integral dediferentes cultivares e regiões do Rio Grande do Sul. CAM = Campanha; CEN = Depressão Central; PCE = Planície Costeira Externa; FO = Fronteira Oeste

Uma grande variabilidade da fração de massa de As total dentro de uma mesma cultivar sugere que a presença desse elemento tóxico está mais relacionada com a origem das amostras do que com as cultivares. De fato, não houve diferença estatística entre as cultivares para As total por ANOVA ($p>0,05$). Avaliando a presença de As por região (CAM = Campanha, CEN = Depressão Central, PCE = Planície Costeira Externa, FO = Fronteira Oeste), houve diferença estatística entre as frações de massa média do arroz de CAM e FO ($p<0,05$) pelo teste de Duncan (Figura 62), com CAM mostrando as maiores frações de massa.

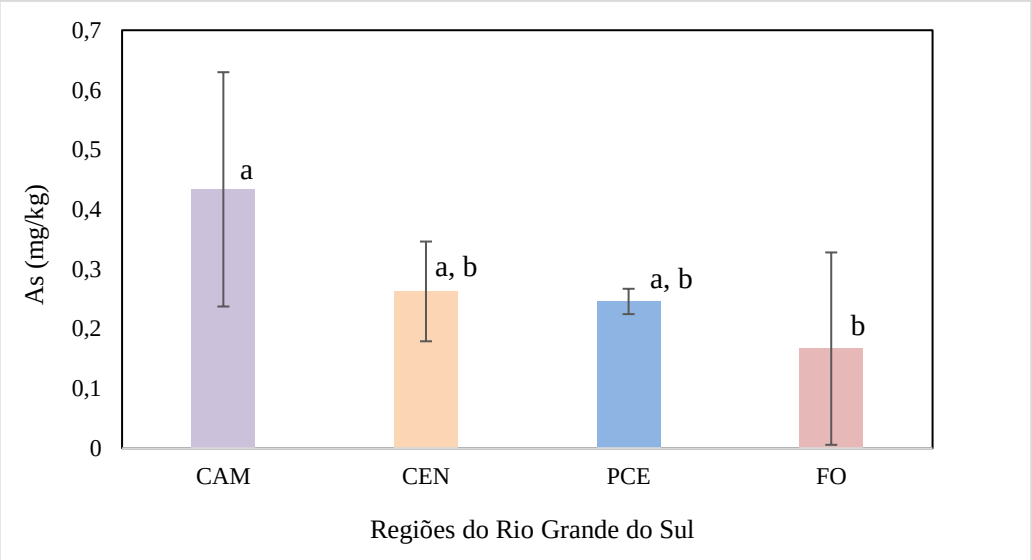


Figura 62. As total e desvio padrão (mg/kg) em arroz integral de diferentes regiões do Rio Grande do Sul. Barras seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente (p >0,05). (CAM = Campanha, CEN = Depressão Central, PCE = Planície Costeira Externa, FO = Fronteira Oeste)

As frações de massa média de dez elementos químicos em grãos de arroz de quatro cultivares encontram-se na Tabela 21. Fatorial ANOVA foi aplicada para verificar a interação entre cultivar e origem em relação aos elementos químicos, observando interação significativa apenas para Na ($p<0,001$), apontando que as variáveis cultivar e origem para este elemento não são independentes. Para este elemento, o comportamento das cultivares foi investigado para cada região de origem, encontrando diferenças significativas para todos os casos ($p<0,01$). Não houve diferença estatística ($p>0,05$) entre os grãos de arroz das quatro cultivares para todos os demais elementos por ANOVA, sugerindo que a composição elementar dos grãos de arroz é mais influenciada pela origem do que pela cultivar.

A Tabela 22 mostra as frações de massa de elementos químicos em grãos de arroz de diferentes regiões do estado do Rio Grande do Sul. Houve diferença estatística entre os grãos de arroz de diferentes regiões para As ($p<0,03$), Br ($p<0,05$), Co ($p<0,009$), Cs ($p<0,002$), Mo ($p<0,05$), Na ($p<0,001$) e Rb ($p<0,004$). Como houve interação significativa para Na pela análise fatorial entre cultivar e região, foram feitas comparações entre as regiões para cada cultivar, apresentando diferenças altamente significativas em todos os casos ($p<0,01$). É interessante notar que a fração de massa média de Na nos grãos de arroz provenientes da Depressão Central (CEN) é muito maior ($p<0,05$) do que em outras regiões do Rio Grande do Sul. De fato, a CEN é a única região perto do oceano, o que poderia ser uma razão para alta fração de massa de Na nos grãos.

Tabela 21. Frações de massa médias e desvios padrões (mg/kg, matéria seca) de elementos químicos em arroz integral brasileiro de diferentes cultivares do Rio Grande do Sul

Cultivar	As	Br	Co	Cs	Fe	K	Mo	Na*	Rb	Zn
Guri Intá (*n* = 8)	0,34 ± 0,19a	1,07 ± 0,74a	0,16 ± 0,16a	0,07 ± 0,06a	11,9 ± 2,1a	2400 ± 120a	0,74 ± 0,25a	4,1 ± 1,8	14,8 ± 6,9a	24,4 ± 2,3a
Puitá Intá (*n* = 8)	0,22 ± 0,19a	1,49 ± 1,20a	0,17 ± 0,11a	0,21 ± 0,12a	13,3 ± 3,1a	2360 ± 210a	0,68 ± 0,22a	4,9 ± 2,2	19,1 ± 9,3a	26,2 ± 2,5a
IRGA424 (*n* = 6)	0,20 ± 0,15a	1,73 ± 1,06a	0,40 ± 0,16a	0,26 ± 0,07a	11,1 ± 1,7a	2370 ± 210a	0,65 ± 0,24a	4,0 ± 0,2	25,0 ± 5,5a	23,4 ± 2,0a
IRGA424 RI (*n* = 6)	0,19 ± 0,19a	1,23 ± 0,84a	0,15 ± 0,11a	0,26 ± 0,15a	10,4 ± 1,2a	2410 ± 350a	0,73 ± 0,28a	5,2 ± 3,1	22,3 ± 10a	25,0 ± 1,9a
Média	*0,24 ± 0,18*	*1,37 ± 0,96*	*0,19 ± 0,16*	*0,17 ± 0,13*	*11,7 ± 2,2*	*2380 ± 220*	*0,74 ± 0,28*	*4,5 ± 2,0*	*19,8 ± 8,6*	*24,8 ± 2,4*

Tabela 22. Frações de massa médias e desvios padrões (mg/kg, matéria seca) de elementos químicos em arroz integral brasileiro de diferentes regiões do Rio Grande do Sul

Região	As	Br	Co	Cs	Fe	K	Mo	Na*	Rb	Zn
CAM (*n* = 6)	0,43 ± 0,20a	1,60 ± 0,94ab	0,08 ± 0,09b	0,08 ± 0,07b	10,9 ± 0,9a	2450 ± 150a	0,93 ± 0,40ab	3,8 ± 0,6	25,4 ± 5,6a	24,7 ± 2,5a
FO (*n* = 16)	0,17 ± 0,16b	1,68 ± 0,16a	0,29 ± 0,14a	0,24 ± 0,12a	12,1 ± 2,7a	2300 ± 210a	0,62 ± 0,17a	3,8 ± 0,3	21,5 ± 7,8a	24,0 ± 2,1a
CEN (*n* = 3)	0,26 ± 0,08ab	0,37 ± 0,07ab	0,07 ± 0,04b	0,04 ± 0,02b	11,7 ± 0,9a	2600 ± 210a	1,10 ± 0,09b	4,3 ± 1,1	11,1 ± 5,7b	26,8 ± 0,9a
PCE (*n* = 3)	0,25± 0,02ab	0,24 ± 0,02b	0,02 ± 0,01b	0,15 ± 0,09ab	11,4 ± 1,9a	2520 ± 50a	0,68 ± 0,09ab	10,0 ± 1,6	8,5 ± 2,8b	27,5 ± 1,8a
Média	*0,24 ± 0,18*	*1,37 ± 0,96*	*0,19 ± 0,16*	*0,17 ± 0,13*	*11,7 ± 2,2*	*2380 ± 220*	*0,74 ± 0,28*	*4,5 ± 2,0*	*19,8 ± 8,6*	*24,8 ± 2,4*

* Interação significativa entre cultivar e região pela análise fatorial

A Análise do PCA (do inglês Principal Component Analysis) foi aplicada para investigar possíveis agrupamentos entre as amostras; então, a análise de grupamento (ou Cluster Analysis) foi realizada utilizando as componentes principais. Os elementos As, Br, Co, Cs, Na, Rb e Zn foram considerados para comparar os grãos de arroz das quatro regiões (Tabela 21). Seis clusters foram observados entre as amostras, conforme identificado na Figura 63 (três componentes principais e 85 % da informação, aplicando o método de Ward e distâncias euclidianas). O cluster 1 foi formado pelas amostras de PCE, o cluster 2 pelas amostras de CEN e uma amostra de FO, o cluster 3 agrupou quatro amostras de CAM e os clusters 5 e 6 agruparam doze amostras de FO. O grupo amostral mais disperso foi o cluster 4, com três amostras de FO e duas amostras de CAM, o que pode ser explicado, em parte, pelo fato dessas regiões estarem geograficamente próximas.

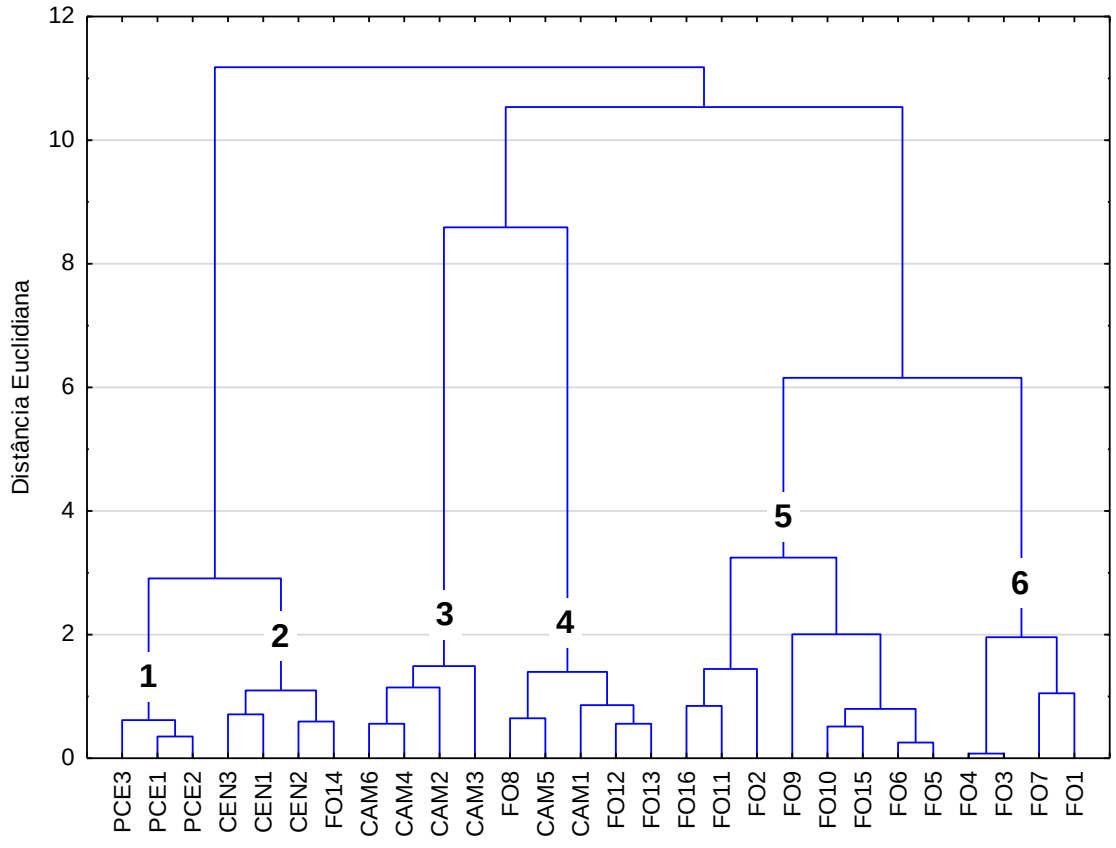


Figura 63. Dendrograma comparando grãos de arroz de diferentes regiões do Rio Grande do Sul, considerando as variáveis As, Br, Co, Na, Rb e Zn. (CAM = Campanha, CEN = Depressão Central, PCE = Planície Costeira Externa, FO = Fronteira Oeste)

6 ESTUDO DE CAMPO

6.1 Fatores de transferência solo-planta-grão

Averiguadas as situações em que houve maior incidência de As no arroz, foi efetuado um estudo de campo, com coleta de grãos, folhas e solos, buscando investigar as causas de maior ocorrência de As. A amostragem foi, então, realizada no estado do Rio Grande do Sul, diretamente em experimentos efetuados dentro de áreas comerciais de arroz (Figura 64). Os fatores de transferência (FT) do solo para a planta ($FT_{solo/planta}$), solo para o grão ($FT_{solo/grão}$) e planta para o grão ($FT_{planta/grão}$) foram calculados de acordo com o exemplo da Equação 3.

$$FT_{solo/planta} = C_{planta}/C_{solo} \qquad (3)$$

em que C_{planta} é a concentração total na planta, e C_{solo} é a concentração total no solo (MAGNA et al., 2013; BATISTA et al., 2014). O estudo do FT é relevante, uma vez que representa o potencial de absorção de um determinado elemento do solo pelas raízes da planta, destas para o caule e/ou folhas, e destes para grão, finalmente. Se FT <0,1, a planta é considerada excluidora, com transferência restrita. As plantas hiperacumuladoras, por sua vez, apresentam FT >1,0. Entre as duas categorias, se encontram as plantas intermediárias em que se inclui o arroz (BATISTA, 2013; ZHAO; MEHARG; MCGRATH, 2010).

Figura 64. Área experimental de plantio de arroz irrigado amostrada na cidade de Santa Maria, Rio Grande do Sul

6.2 Amostragem e preparo

Amostras de solos, folhas e grãos foram coletadas de experimentos de campo e lavouras comerciais de diferentes cidades do Rio Grande do Sul. A Figura 65 ilustra a exata localização da amostragem e a Tabela 23 traz a descrição das amostras.

As amostras de solo foram coletadas segundo o Manual de Adubação e Calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina de 2016 (COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO, 2016). Coletaram-se de 10 a 15 amostras a uma profundidade de 0 a 20 cm com a ajuda de uma pá de corte, que foram misturadas, dando origem a uma única amostra, devidamente embalada em saco plástico. As amostras de folhas foram coletadas aleatoriamente segundo o Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes da EMBRAPA (SILVA, 2010) no início do florescimento (cerca de 50 folhas por região amostrada). As folhas coletadas são as denominadas folhas bandeira (Figura 66) (estádio de desenvolvimento: R2). As amostras de grãos de arroz em casca (cerca de 1 kg) foram retiradas do lote homogeneizado após a colheita.

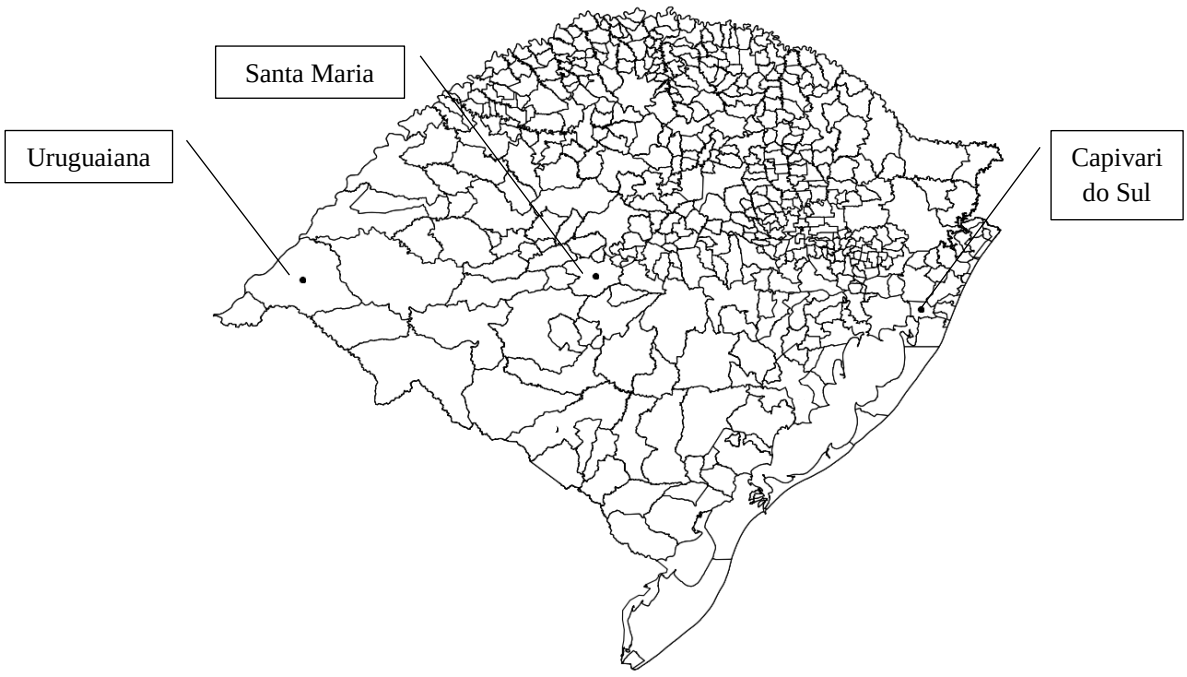


Figura 65. Pontos amostrais de solo, folha e grão de arroz no Rio Grande do Sul

Figura 66. Folha bandeira amostrada nas regiões experimentais do Rio Grande do Sul, Brasil

Tabela 23. Amostras de solo, folhas e grãos de arroz coletadas no Rio Grande do Sul

Código	Cidade	Grupo	Cultivar	Amostras
1	Santa Maria	Indica	IRGA 429	Solo, folha e grão
2	Santa Maria	Indica	Guri inta	Solo, folha e grão
3	Santa Maria	Indica	IRGA 424	Solo, folha e grão
4	Capivari do Sul	Indica	Guri Inta	Solo, folha e grão
5	Uruguaiana	Indica	Puitá Inta	Solo, folha e grão
6	Uruguaiana	Indica	IRGA 424 RI	Solo, folha e grão
7	Uruguaiana	Indica	Guri Inta	Solo, folha e grão
8	Uruguaiana	Indica	Puitá Inta	Solo, folha e grão
9	Uruguaiana	Indica	IRGA 424 RI	Solo, folha e grão
10	Uruguaiana	Indica	Guri Inta	Solo, folha e grão

6.3 Secagem e moagem

As amostras de solos foram secas em estufa a 40°C por 48 h, moídas em cadinho com ajuda de pistilo de porcelana (Figura 67) e passadas em peneira, sendo armazenadas em frascos plásticos tipo âmbar para posterior análise. As amostras de folhas foram armazenadas em dessecador, sendo moídas em moinho de facas Retsch modelo GM200 com facas de titânio, e armazenadas em frascos plásticos para posterior análise.

Figura 67. Processamento das amostras de solo em cadinho de porcelana

As amostras de grãos de arroz foram secas em estufa com circulação de ar a 50° C por 8 h, sendo descascadas em descascador Yanmar e processadas em moinho criogênico (conforme metodologia indicada nas sessões 3.3.1 e 3.3.2). Após a moagem, foram inseridas em frascos de polietileno, identificadas e armazenadas em freezer com temperatura média de -25 °C para posterior análise.

6.4 Análise por ativação neutrônica

6.4.1 Solos

Para caracterização química de solos utilizando NAA, porções analíticas de 200 mg foram pesadas diretamente em cápsulas de polietileno de alta pureza *Posthumus Plastics*, *Beverwijk,* Holanda. Para controle da qualidade analítica, em cada lote de amostras foram

adicionados os materiais de referência SRM 2710 Montana Soil, produzido pelo National Institute of Standards and Technology (NIST), e IAEA-SOIL-7, produzido pela International Atomic Energy Agency. Cápsulas vazias (branco analítico) foram irradiadas para a detecção de elementos químicos constituintes da matriz do polietileno. Junto com cada cápsula, foram intercalados dois fragmentos de 10 mg de fio de liga de Ni Cr com composição química conhecida e homogeneidade comprovada (FRANÇA et al., 2003) para monitoração do fluxo de nêutrons térmicos. A Figura 68 mostra as cápsulas de polietileno de alta pureza e os monitores de fluxo de Ni Cr.

Figura 68. Cápsulas de polietileno de alta pureza e ligas de Ni Cr utilizadas na irradiação de amostras

Os lotes contendo as amostras encapsuladas foram enviados ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, São Paulo, para serem irradiados durante 4 h, sob fluxo de nêutrons térmicos da ordem de 1 x 10^{13} cm^{-2} s^{-1}, no reator nuclear de pesquisas IEA R1. A atividade induzida foi medida por espectrometria gama de alta resolução no Laboratório de Radioisótopos, empregando detectores de germânio hiperpuro. Para permitir a detecção de radionuclídeos com diferentes meias-vidas, foram realizadas quatro medições, com tempos de decaimento aproximados de 3, 6, 12 e 30 dias. Após deconvolução dos espectros de radiação gama, as frações de massa dos elementos químicos foram calculadas pelo método k0 conforme procedimento descrito em Bacchi et al. (2000). A avaliação dos espectros e os cálculos das frações de massa foram realizados empregando o programa de computador Quantu (BACCHI; FERNANDES, 2003).

6.4.2 Folhas

Para caracterização química de folhas utilizando NAA, porções analíticas de 200 mg foram pesadas diretamente em cápsulas de polietileno de alta pureza *Posthumus Plastics*, *Beverwijk*, Holanda. Para controle da qualidade analítica, em cada lote de amostras foram adicionados os materiais de referência SRM 1568a Rice Flour, produzido pelo National Institute of Standards and Technology (NIST), INCT-OBTL-5 Oriental Basma Tobacco Leaves, produzido pelo Institute of Nuclear Chemistry and Technology (INCT), e BCR 336 Lichen, produzido pelo Institute for Reference Materials and Meaurements (IRMM). O mesmo procedimento de irradiação, detecção e cálculos descritos na sessão 6.3.1. para análise de solo foram usados para análise das folhas.

6.4.3 Grãos de arroz

Para caracterização química de grãos de arroz utilizando NAA, porções analíticas de 400 mg foram pesadas diretamente em cápsulas de polietileno de alta pureza *Posthumus Plastics*, *Beverwijk*, Holanda. Para controle da qualidade analítica, em cada lote de amostras foram adicionados os materiais de referência SRM 1568a Rice Flour, produzido pelo National Institute of Standards and Technology (NIST) e CRM-AGRO C1001a – Arroz Integral, produzido pelo CRM-Agro Materiais de Referência para Agricultura, Pecuária e Toxicologia, Laboratório de Radioisótopos – CENA. O mesmo procedimento de irradiação, detecção e cálculos descritos na sessão 6.3.1. para análise de solo foram usados para análise dos grãos.

6.5 Resultados

As frações de massa e respectivas incertezas de As total (mg/kg) em solo, plantas (entende-se por plantas as folhas bandeira) e grãos de arroz, bem como os fatores de transferência FT entre esses compartimentos estão dispostos na Tabela 24.

Tabela 24. As total em solo, planta e grão de arroz (mg/kg) de diferentes regiões e cultivares, e fator de transferência (FT) entre os compartimentos coletados

Código	Experimento	Origem	Cultivar	Solo	Planta	Grão	$FT_{solo/planta}$	$FT_{solo/grão}$	$FT_{planta/grão}$
1		Santa Maria	IRGA 429	3,74 ± 0,08	0,83 ± 0,02	0,165 ± 0,003	0,20	0,04	0,20
2	A	Santa Maria	Guri Inta	3,02 ± 0,09	0,97 ± 0,02	0,150 ± 0,002	0,30	0,04	0,15
3		Santa Maria	IRGA 424	2,89 ± 0,08	0,71 ± 0,01	0,135 ± 0,002	0,25	0,05	0,20
4	B	Capivari do Sul	Guri Inta	1,44 ± 0,03	1,09 ± 0,02	0,214 ± 0,003	0,76	0,15	0,20
5		Uruguaiana	Puitá Inta	2,83 ± 0,15	0,15 ± 0,01	0,134 ± 0,002	0,05	0,04	0,89
6	C	Uruguaiana	IRGA 424 RI	8,69 ± 0,12	0,24 ± 0,01	0,087 ± 0,001	0,02	0,01	0,36
7		Uruguaiana	Guri Inta	9,41 ± 0,19	0,43 ± 0,01	0,080 ± 0,001	0,04	0,01	0,19
8		Uruguaiana	Puitá Inta	6,28 ± 0,09	2,70 ± 0,01	0,207 ± 0,002	0,42	0,03	0,07
9	D	Uruguaiana	IRGA 424 RI	6,58 ± 0,15	2,85 ± 0,04	0,293 ± 0,005	0,43	0,04	0,10
10		Uruguaiana	Guri inta	5,74 ± 0,13	1,23 ± 0,02	0,201 ± 0,003	0,21	0,03	0,16

O As no solo variou de 1,44 mg/kg a 9,41 mg/kg; nas plantas, de 0,15 mg/kg a 2,85 mg/kg nos grãos de arroz, de 0,08 mg/kg a 0,293 mg/kg. Os pontos amostrais que apresentaram mais As no solo, não necessariamente foram os que mais apresentaram As total na planta ou nos grãos, indicando diferenças na biodisponibilidade do elemento nos diferentes solos estudados. Sabe-se que os solos têm diferentes propriedades físico-químicas, como pH, carbono orgânico, textura, conteúdo de Fe, Al, S, P e óxidos, o que pode influenciar, justamente, no As absorvido pelas plantas de arroz (WILLIAMS et al., 2007). A Figura 69 mostra relação entre o As contido no solo e o As contido no grão, indicando uma correlação negativa (r = - 0,2540 e p = 0,4790).

$FT_{solo/planta}$ variou de 0,2 a 0,76 nos dez casos avaliados, que apresentaram sempre a seguinte ordem para o As total: solo>planta>grão, como mostra a Figura 70. A transferência de As do solo para plantas de arroz seguiu, então, a seguinte ordem em relação aos pontos amostrais/locais dos experimentos: Capivari do Sul (B)>Uruguaiana (D)>Santa Maria (A)>Uruguaiana (C). A Figura 71 traz os valores médios de $FT_{solo/planta}$ nos diferentes esxperimentos amostrados.

Cultivares iguais em locais diferentes apresentaram $FT_{solo/planta}$ bastante variáveis entre si, como é o caso das cultivares Guri Inta (0,04 – 0,76) , Puitá Inta (0,05 – 0,42) e IRGA 424 RI (0,02 – 0,42), o que não indica similaridade na absorção de As do solo pelas plantas de mesma cultivar.

O $FT_{planta/grão}$ variou de 0,1 a 0,89, o que caracteriza as plantas de arroz aqui avaliadas como intermediárias na transferência de As. Com exceção dos pontos amostrais 5 e 6, que apresentaram alta transferência de As da planta para o grão, os demais pontos parecem manter uma similaridade no valor de $FT_{planta/grão}$, independente do As que foi absorvido do solo, como mostra a Figura 72. Este fato indica um importante mecanismo da planta em reter o As absorvido do solo, não transferindo grande parte do elemento para os grãos de arroz. A Figura 73 mostra correlação linear positiva entre o As contido na planta e o As contido no grão (r = 0,8488 e p = 0,0019).

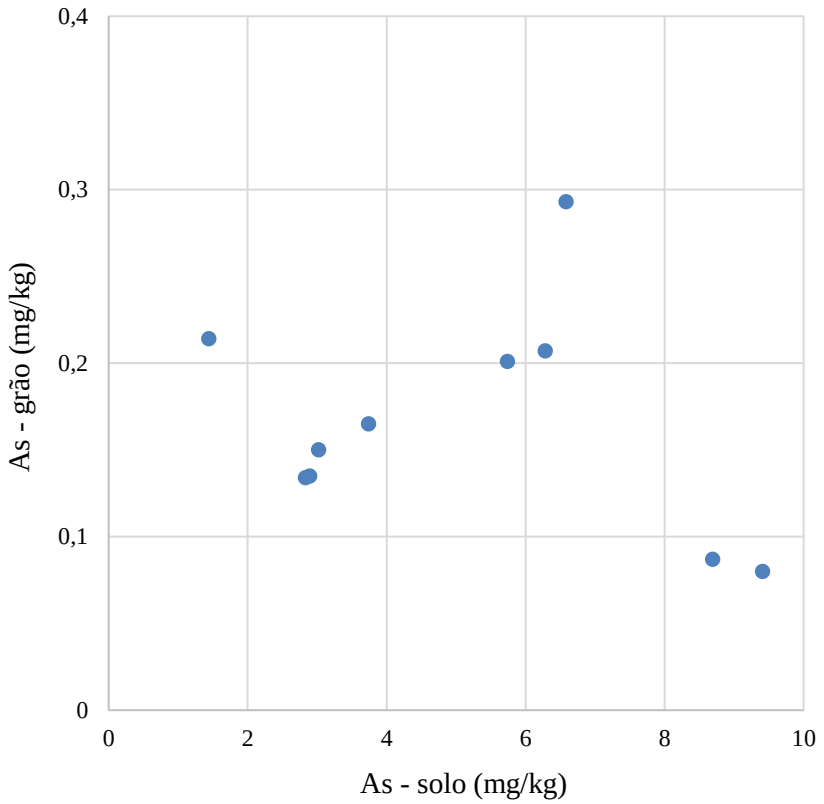


Figura 69. Gráfico de dispersão mostrando a relação entre o As total contido no solo e o As total contido no grão de arroz nos dez pontos experimentais, r = - 0,2540 e p = 0,4790

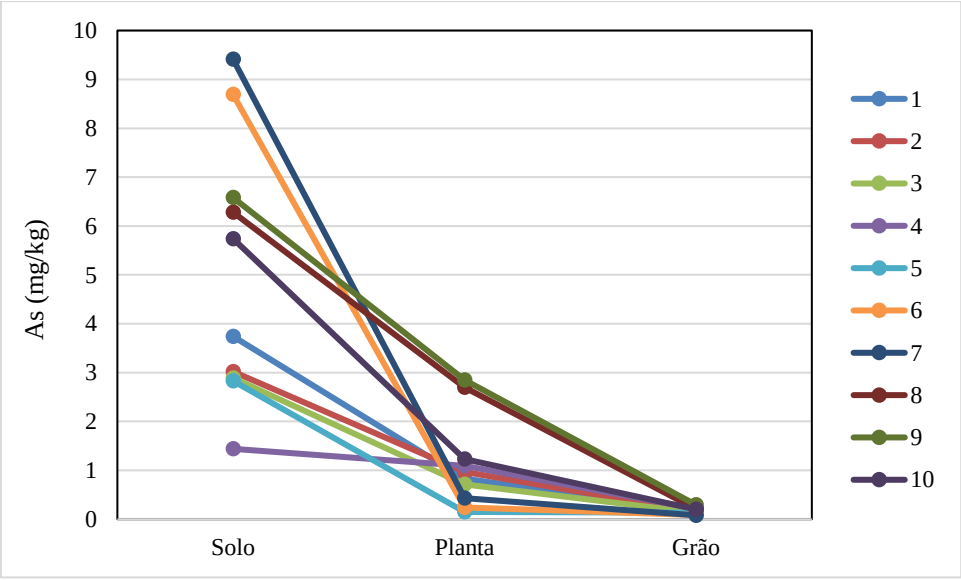


Figura 70. Fração de massa de As total (mg/kg) nos diferentes compartimentos coletados

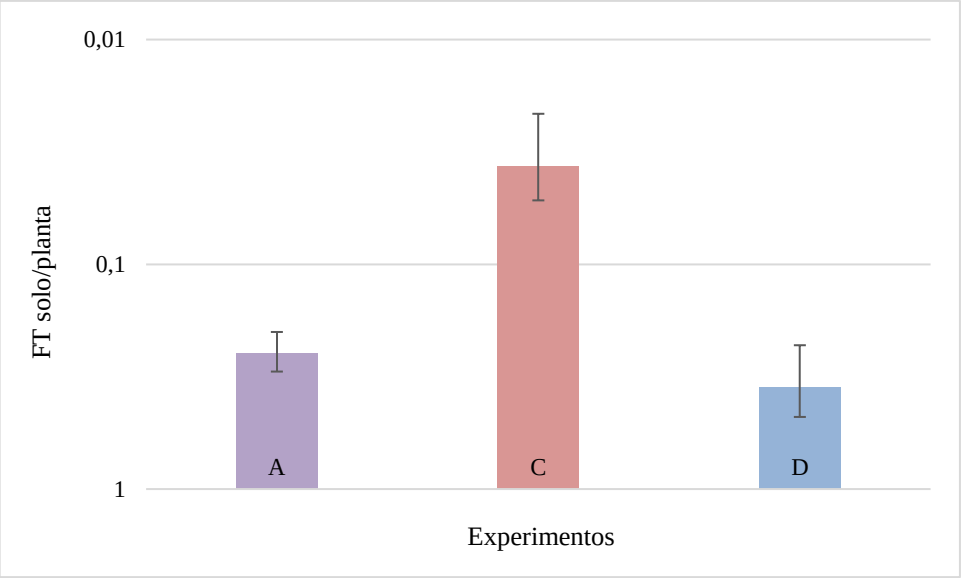


Figura 71. Valores médios de $FT_{solo/planta}$ nos diferentes experimentos amostrados. A= experimento localizado em Santa Maria; C = experimento localizado em Uruguaiana; D = experimento localizado em Uruguaiana

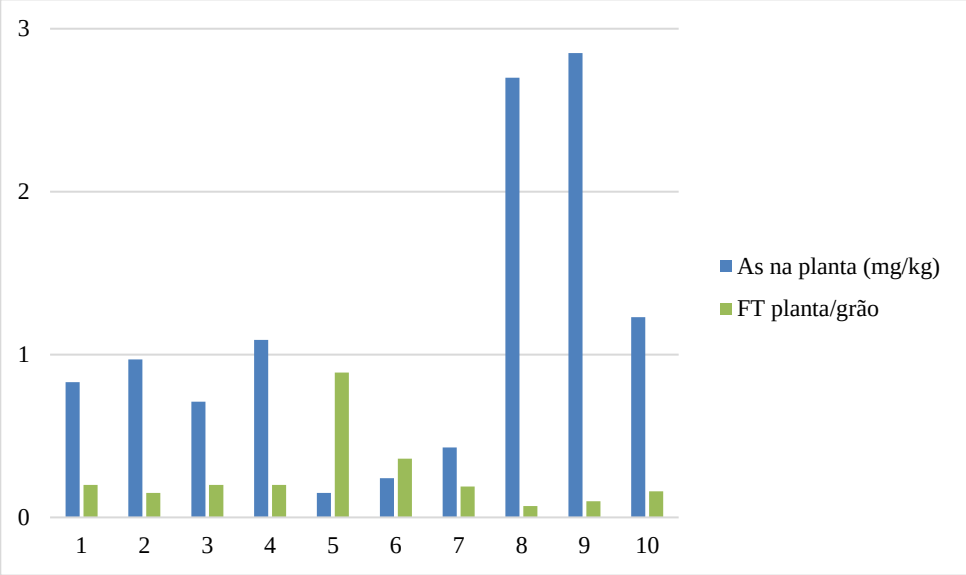


Figura 72. As total nas plantas de arroz (mg/kg) e $FT_{planta/grão}$

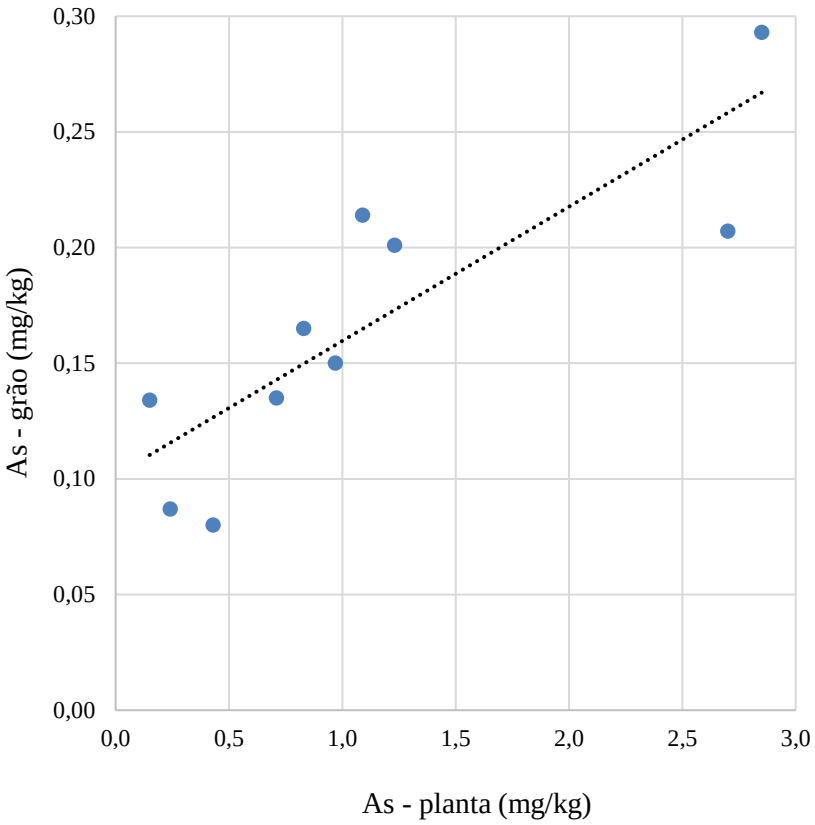


Figura 73. Gráfico de dispersão mostrando a correlação positiva entre o As total na planta e o As total no grão de arroz nos dez pontos experimentais, r = 0,8488 e p = 0,0019

A NAA permitiu a determinação de outros elementos químicos nos solos, além do As. Foi observada correlação positiva (r = 0,8079 e p = 0,0047) entre o As e o Fe contido no solo, como mostra a Figura 74. De fato, a maioria dos pontos amostrais que apresentaram mais Fe no solo continham também mais As (Figura 75). Porém, parece haver um comportamento inverso quando se considera o As nas plantas em relação ao Fe no solo. Sabe-se que a presença de óxido de ferro pode contribuir para a imobilização do As presente no solo, não possibilitando a sua absorção pelas raízes da planta (LIU et al., 2006; SEYFFERTH et al., 2010). Desse modo, a maior presença de Fe pode explicar, em parte, o fato de que os pontos amostrais com solos contendo mais As (pontos 6 e 7) mostram duas das frações de massa menores para As nas plantas. Corroborando esse comportamento, a maior fração de massa de As foi encontrada na amostra 9, que vem de um solo com Fe relativamente menor, enquanto a amostra 4, proveniente do solo mais pobre em As e Fe, tem uma fração de massa de As maior que várias amostras oriundas de solos com mais As e Fe.

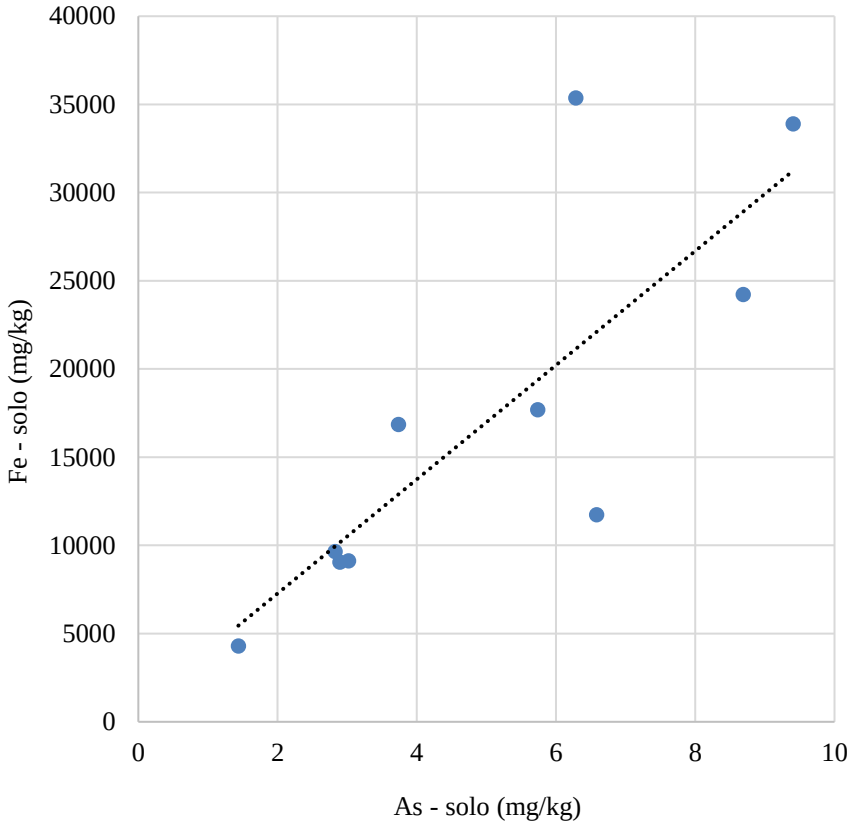


Figura 74. Gráfico de dispersão mostrando a correlação positiva observada entre As e Fe presentes nos solos dos dez pontos experimentais, r = 0,8079 e p = 0,0047

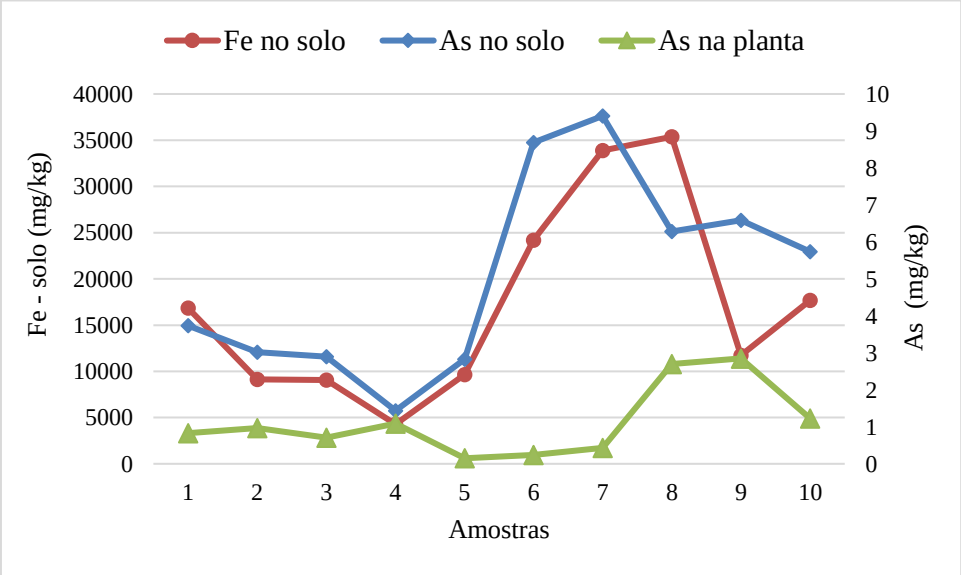


Figura 75. As nos solos e nas plantas de arroz em comparação com Fe nos solos dos dez pontos amostrais

7 CONCLUSÕES

Houve grandes variações de As no arroz integral das principais regiões produtoras do Brasil, sendo observadas frações de massa mais altas para as amostras do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (produção irrigada) e mais baixas para as amostras de Mato Grosso (produção de sequeiro). As diferenças significativas entre as duas regiões podem ter origem no sistema de produção, em que a discrepância consiste basicamente no alagamento, ou não, do solo. No entanto, a grande variação dos resultados dentro do mesmo estado indica o efeito de outros fatores na presença de As no arroz.

A análise de arroz integral de pontos amostrais distintos não mostrou diferença significativa ($p>0,05$) para o As entre as cultivares plantadas em cada estado. A alta variação de As dentro de um mesmo grupo de cultivar mostra que o local e as condições de cultivo têm grande influência no conteúdo do elemento tóxico apresentado pelo arroz.

Para as amostras de arroz do Rio Grande do Sul, embora a região da Campanha tenha apresentado maior fração de massa média de As, não houve diferença significativa entre as quatro regiões estudadas (Campanha, Depressão Central, Fronteira Oeste e Planície Costeira Externa). Em uma avaliação multielementar, houve formação de agrupamentos por região, quando considerados os elementos As, Br, Co, Cs, Na, Rb e Zn, evidenciando que a região de cultivo influencia a composição química dos grãos de arroz, embora obviamente outros fatores também concorram para isso.

Nas amostras que continham As total mais elevado, foi feita a determinação das diferentes espécies de As (As-i, DMA e MMA). Os valores de As-i variaram entre 68 e 174 µg/kg em um grupo de 24 amostras analisadas. O As-i apresentou RSD de 21 % entre as amostras, indicando que há pouca influência de local na fração de massa dessa espécie, considerada a mais tóxica. O valor relativo de As-i no As total variou de 27 % na amostra que continha mais As total a 89 % na amostra com menos As. Por outro lado, DMA apresentou RSD de 70 % entre as amostras, o que indica alta variabilidade dessa espécie. O valor relativo de DMA no As total variou desde 11 %, na amostra com menos As, a até 70 % na amostra com mais As total. Embora os resultados de As total estejam em grande parte abaixo do limite estabelecido pela legislação brasileira vigente, deve-se notar que o arroz é uma fonte significativa de As-i na dieta

da população, sendo que várias amostras apresentaram As-i acima de limites estabelecidos em outras partes do mundo. Portanto, é importante que o Brasil estabeleça um limite máximo para As-i no arroz.

Todas as amostras de arroz apresentaram Cd bem abaixo do limite máximo de 400 µg/kg estabelecido pela ANVISA (2013). Em amostras de arroz de diferentes origens, as médias foram estatisticamente diferentes entre si ($p<0,05$), indicando influência do local na fração de massa de Cd em arroz. Amostras do Rio Grande do Sul e Santa Catarina apresentaram maiores frações de massa deste elemento do que amostras do Mato Grosso. Assim como para o As, também foi observada alta variabilidade dentro da mesma cultivar para Cd, indicando influência das condições de cultivo.

Os solos amostrados no Rio Grande do Sul mostraram alta variação no conteúdo de As. Os pontos amostrais que continham mais As no solo não necessariamente foram os que mais apresentaram As na planta ou nos grãos, indicando diferenças na biodisponibilidade do elemento para as plantas de arroz nos diferentes locais estudados. A presença alta de Fe nos solos que continham mais As podem ter contribuído para o sequestramento do elemento tóxico, impedindo a absorção pelas raízes das plantas. A remediação com Fe, então, representa uma possível solução para locais com alto As no solo. O fator de transferência de As da planta para o grão parece independer do As absorvido do solo, indicando um importante mecanismo da planta em reter o As, não transferindo grande parte do elemento para os grãos de arroz.

Os grãos de arroz de Mato Grosso apresentaram As e Cd extremamente baixos em todas as amostras, o que pode torná-los produto alvo para consumo interno e exportação. Diante dos resultados, seria interessante estudar mais profundamente o solo, cultivares e outros aspectos agronômicos do arroz cultivado na região do Mato Grosso, para melhor entender os fatores que contribuem para os menores conteúdos desses elementos tóxicos.

REFERÊNCIAS

ABEDIN, M. J.; FELDMANN, J.; MEHARG, A. Uptake kinetics of arsenic species in rice plants. **Plant Physiology**, Lancaster, v. 128, p. 1120-1128, 2002.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. Resolução RDC nº 42 de 29 de agosto de 2013. Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, Seção 1, 30 ago. 2013.

AGILENT TECHNOLOGIES. **Handbook of Hyphenated ICP-MS Applications**. The measure of confidence. 2. ed. Santa Clara, CA, 2007. Disponível em: <https://www.postnova.com/icp-ms.html?file=tl_files/postnova/content/products/supplies/downloads/Agilent/Applications.pdf. Acesso em: 27 mar. 2019.

AGROLINK. Arroz irrigado: recomendações técnicas da pesquisa para o sul do Brasil. Gravatal, SC, 2012. Disponível em: <https://www.agrolink.com.br/downloads/Arroz_Irrigado_Recomendacoes_Tecnicas2012-2013.pdf>. Acesso em: 27 mar. 2019.

AHAMED, S. et al. Arsenic groundwater contamination and its health effects in the state of Uttar Pradesh (UP) in upper and middle Ganga Plain, India: a severe danger. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 370, p. 310-322, 2006.

ALAVA, P. et al. Extensive grinding and pressurized extraction with water are key points for effective and species preservation extraction of arsenic from rice. **Analytical Methods**, Cambridge, v. 4, p. 1237-1243, 2012.

ALFASSI, Z. B. **Chemical analysis by nuclear methods**, New York: John Wiley & Sons, 1994. 556p.

AMAGLIANI, L. et al. The composition, extraction, functionality and applications of rice proteins: a review. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 64, p. 1-12, 2017.

ANDREW, A.; MEHARG, M. D.; RAHMAN, M. Arsenic contamination of Bangladesh paddy field soils: implications for rice contribution to arsenic consumption. **Environmental Science and Technology**, Washington, DC, v. 37, p. 229-234, 2003.

ARAO, T. et al. Effects of water management on cadmium and arsenic accumulation and dimethylarsinic acid concentrations in Japanese rice. **Environmental Science and Technology**, Washington, DC, v. 43, n. 24, p. 9361-9367, 2009.

AWASTHI, S. R. et al. The journey of arsenic from soil to grain in rice. **Frontiers in Plant Science**, Lausanne, v. 8, p. 1007, 2017. doi: 10.3389/fpls.2017.01007.

BACCHI, M. A.; FERNANDES, E. A. N.; OLIVEIRA, H. A. Brazilian experience on k_0 standardized neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 245, p. 217-222, 2000.

BAKHAT, H. F. S. G. et al. Arsenic uptake, accumulation and toxicity in rice plants: Possible remedies for its detoxification: A review. **Environmental Science and Pollution Research,** Landsberg v. 24, p. 9142-9158, 2017.

BALCAEN, L. et al. Inductively coupled plasma - Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS): A powerful and universal tool for the interference-free determination of (ultra)trace elements – A tutorial review. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 894, p. 7-19, 2015.

BATISTA, B. L. **Desenvolvimento de métodos rápidos de preparo de amostras para especiação química de arsênio em alimentos por LC-ICP-MS e avaliação das concentrações e do metabolismo em arroz**. 2012. 180 p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2012.

BATISTA, B. L. et al. Identification and quantification of phytochelatins in roots of rice to long-term exposure: evidence of individual role on arsenic accumulation and translocation. **Journal of Experimental Botany**, Oxford, v. 65, p. 1467-1479, 2014.

BEWICK,V.; CHEEK, L.; BALL, J. Statistics review 9: One-way analysis of variance. **Journal of Critical Care**, Orlando, v. 8, p. 130–136, 2004.

BODE, P.; FERNANDES, E. A. N.; GREENBERG, R. R. Metrology for chemical measurements and the position of INAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 245, n. 1, p. 109-114, 2000.

BODE, P.; GREENBERG, R. R.; FERNANDES, E. A. N. Neutron activation analysis: a primary (ratio) method to determine SI-traceable values of element content in complex samples. **Chimia**, Zurick, v. 63, n. 10, p. 1-3, 2009.

BOGDAN, K.; SCHENK, M. K. Arsenic mobilization in rice (Oryza sativa) and its accumulation in the grains. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Weinheim , v. 175, p. 135-141, 2011.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa Nº 6, de 16 de fevereiro de 2009. Aprova o Regulamento Técnico do Arroz, definindo o seu padrão oficial de classificação, com os requisitos de identidade e qualidade, a amostragem, o modo de apresentação e a marcação ou rotulagem. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 17 fev. 2009. Seção 1, p. 3.

BRAZILIAN RICE. Perfil da Produção. Porto Alegre, 2019. Disponível em: http://brazilianrice.com.br/br/sobre-o-brasil/. Acesso em: 15 mar 2019.

BRIAT, J. F. Arsenic tolerance in plants: "Pas de deux" between phytochelatin synthesis and ABCC vacuolar transporters. **Proceedings of the National Academy of Science of the USA**, Washington, DC, v. 107, p. 20853-20854, 2010.

BULSKA, E.; WAGNER, B. Quantitative aspects of inductively coupled plasma mass spectrometry. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences**, London, v. 374, n. 2079, p. 20150369, 2016.

BUNDSCHUH, J. et al. One century of arsenic exposure in Latin America: a review of history and occurrence from 14 countries. **Science of the Total Environment,** Amsterdam, v. 429, p. 2-135, 2012a.

BUNDSCHUH, J. et al. Arsenic in the human food chain: the Latin American perspective. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 429, p. 92-106, 2012b.

BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MEASURES – BIPM. Consultative Committee for Amount of Substance: Metrology in Chemistry and Biology – CCQM. In: Meeting of the Committee for Weights and Measures, 13., 2007, Sèvres. p.7-9.

CALLE, M. B. et al. Does the determination of inorganic arsenic in rice depend on the method? **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 30, p. 641-651, 2011.

CANO-LAMADRID, M. Total and inorganic arsenic in Iranian rice. **Journal of Food Science**, Champaign, v. 80, n. 5, p. T1129-T1135, 2015.

CARBONELL-BARRACHINA, A. A. et al. Inorganic arsenic contents in rice-based infant foods from Spain, UK, China and USA. **Environmental Pollution**, Essex, v. 163, p. 77-83, 2012.

CAREY, A. M. et al. Phloem transport of arsenic species from flag leaf to grain during grain filling. **New Phytologist**, London, v. 192, n. 1, p. 87-98, 2011.

CARVALHO, J. C. **Dinâmica do arsénio no sistema solo-água-arroz**. 2013. 21 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2013.

CATARECHA, P. et al. A mutant of the Arabidopsis phosphate transporter PHT1;1 displays enhanced arsenic accumulation. **Plant Cell**, Rockville, v. 19, p. 1123-1133, 2007.

CAVALCANTE, D. D. **Estratégias analíticas para determinação de arsênio e selênio em amostras de alimentos utilizando a espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos – HG AFS**. 2014. 113 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

CENTER FOR FOOD SAFETY. **Cadmium in rice and rice products**. Hong Kong, 2013. Disponível em: https://www.cfs.gov.hk/english/multimedia/multimedia_pub/multimedia_pub_fsf_83_01.html. Acesso em: 07 mar 2019.

CERVEIRA, C. **Especiação química de arsênio inorgânico em arroz por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos**. 2015. 77 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

CHAMANNEJADIAN, A. et al. Evaluation of estimated daily intake (EDI) of cadmium and lead for rice (Oryza sativa L.) in calcareous soils. **Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering**, Tehran, Iran, v. 10, n. 1, p. 28., 2013. doi: 10.1186/1735-2746-10-28.

CHEN, Y. et al. Modification of risk of arsenic-induced skin lesions by sunlight exposure, smoking, and occupational exposures in Bangladesh. **Epidemiology**, Cambridge, v. 17, p. 459-467, 2006.

CHEN, Z. C. et al. Up-regulation of a magnesium transporter gene OsMGT1 is required for conferring aluminum tolerance in rice. **Plant Physiology,** Lancaster, v. 159, p. 1624-1633, 2012.

CHI, Y. et al. Variations in grain cadmium and arsenic concentrations and screening for stable low-accumulating rice cultivars from multi-environment trials. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 643, p. 1314-1324, 2018.

CIMINELLI, V. et al. Dietary arsenic exposure in Brazil: The contribution of rice and beans. **Chemosphere**, Oxford, v. 168, p. 996-1003, 2017.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. Joint FAO/WHO Food Standards Programme – Codex Committee on Contaminants in Foods. Sixth Session – **Proposed Draft Maximum Levels for Arsenic in Rice**. Maastricht, The Netherlands, 2012.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2006. 452 p.

COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO. Manual de calagem e adubação para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. 376 p., 2016.

COMMISSION REGULATION (EU). Regulation Nº 1881/2006 of December 19, 2006 as setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. **Official Journal of the European Union**, Brussels, n. 364, p. 5, 20.12.2006. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:02006R1881-20150521&from=EN>. Acesso em: 15 jan. 2019.

COMMISSION REGULATION (EU). Regulation Nº 2015/1006 of 25 June 2015 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of inorganic arsenic in foodstuffs. **Official Journal of the European Union**, Brussels, n. 161, p. 14-16, 26.06.2015. Disponnível em: http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32015R1006 . Acesso em: 15 jan. 2019.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. **A cultura do arroz**. Brasília, DF, 2015. Disponível em: <file:///C:/Users/lilian.LRI.000/Downloads/2015_-_A_Cultura_do_Arroz.pdf.> . Acesso em: 08 mar. 2019.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. **Séries históricas – arroz**. Brasília, DF, 2018a. Disponível em: < http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1252&t=>. Acesso em: 07 mar. 2019.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. **Séries históricas – arroz de sequeiro**. Brasília, DF, 2018b. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1252&t=>. Acesso em: 07 mar. 2019.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. **Séries históricas – arroz irrigado**. Brasília, DF, 2018c. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1252&t=>. Acesso em: 07 mar. 2019.

CORGUINHA, A. P. B. et al. Assessing arsenic, cadmium, and lead contents in major crops in Brazil for food safety purposes. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 37, p. 143-150, 2015.

COSTA, B. E. S. **Especiação química de arsênio em amostras de arroz empregando extração por fase sólida in-situ e determinação por FI-HG AAS**. 2018. 158 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

COSTA, B. E. S.; COELHO, N. M. M.; COELHO, L. M. Determination of arsenic species in rice samples using CPE and ETAAS. **Food Chemistry**, Barking, v. 178, p. 89-95, 2015.

CUBADDA, F. et al. Human exposure to dietary inorganic arsenic and other arsenic species: State of knowledge, gaps and uncertainties. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 579, p. 1228-1239, 2017.

DUAN, G. et al. Genotypic and environmental variations in grain cadmium and arsenic concentrations among a panel of high yielding rice cultivars. **Rice**, New York, v. 10, p. 9, 2017. doi: 10.1186/s12284-017-0149-2.

DUKER, A. A.; CARRANZA, E. J. M.; HALE, M. Arsenic geochemistry and health. **Environment International**, Amsterdam, v. 31, p. 631-641, 2005.

DUXBURY, J. M.; PANAULLAH, G. **Remediation of arsenic for agriculture sustainability, food security and health in Bangladesh**. Rome: FAO, 2007. 30 p. (FAO Water Working Paper).

ELIAS, C. et al. Arsenic and cadmium contents in rice brands commercialized in Brazil. In: International Congress on Food and Nutrition, 4.; SAFE Consortium International Congress on Food Safety, 3., 2011, Istambul, Turquia. **Abstract Book**. Istambul, Turquia, 2011. p. 191-191.

EMBRAPA. **Catálogo de cultivares de arroz 2017-2018**. Santo Antonio de Goiás, GO, 2018. Disponível em: https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1085232/catalogo-de-cultivares-de-arroz-safra-2017-2018. Acesso em: 20 abr. 2019.

EMBRAPA. **Manejo do solo e sistema de plantio, arroz**. Brasília, DF: Embrapa Agência de Informação Tecnológica, 2019. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000fojvokoc02wyiv80bhgp5p3txf7t9.html>. Acesso em: 21 mar. 2019.

EHMANN, W.D.; VANCE, D.E. **Radiochemistry and nuclear methods of analysis**, Amsterdam: John Wiley & Sons, 1991. 531p.

EMONS, H. Sampling: Collection, Storage. In: CORNELIS, R.; et al. Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology. Editora John Wiley & Sons, Chichester, England, 2003, cap. 2, p. 7-59.

EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E DE EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA – EPAGRI. **Síntese anual da agricultura de Santa Catarina 2017-2018**.

Florianópolis, 2018. Disponível em: <http://webdoc.epagri.sc.gov.br/sintese.pdf>. Acesso em: 5 abr. 2019.

EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EPAGRI**. Boletim Agropecuário**, Florianópolis, n. 65, 50 p. out. 2018. Disponível em: <http://docweb.epagri.sc.gov.br/website_cepa/Boletim_agropecuario/boletim_agropecuario_n65.pdf>. Acesso em: 21 abr. 2019.

ESPECTROSCOPY ONLINE. Reducing the Effects of Interferences in Quadrupole ICP-MS.2019. Disponível em: https://www.spectroscopyonline.com/reducing-effects-interferences-quadrupole-icp-ms?id=&sk=&date=&pageID=3. Acesso em 21 abr. 2019.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY - EFSA. Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM); Scientific Opinion on Arsenic in Food. **EFSA Journal**, Parma, v. 7, p. 1351, 2009.

FAO. **The International Year of Rice**. Rome, 2004. Disponível em: http://www.fao.org/rice2004/. Acesso em: 20 abr. 2019.

FAO. **FAOSTAT**. Database: Rice, paddy: production quantity in the world 2017. Rome, 2017a. Disponível em: <http://faostat3.fao.org/>. Acesso em: 15 nov. 2018.

FAO. **FAOSTAT**. Database: Rice, paddy: production quantity by country 2017. Rome, 2017b. Disponível em: http://faostat3.fao.org/. Acesso em: 15 nov. 2018.

FELDMANN, J. et al. Microwave-assisted sample preparation for element speciation. In: FLORES, E. M. M. (Ed.). **Microwave-assisted sample preparation for trace element determination**. Amsterdam: Elsevier, 2014. cap. 10, p. 281-312.

FERREIRA, C. M. Rede Brasil Arroz: transferência de tecnologia valorizando o protagonismo e atribuições de parceiros na cadeia produtiva. Santo Antônio de Goiás, GO: Embrapa Arroz e Feijão, Santo Antonio de Goiás, 2014, 172 p.

FIGUEROA, E. B. Are more restrictive food cadmium standards justifiable health safety measures or opportunistic barriers to trade? An answer from economics and public health. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 389, p. 1-9, 2008.

FRANÇA, E.J.; FERNANDES, E.A.N.; BACCHI, M.A. Ni-Cr alloy as neutron flux monitor: composition and homogeneity assessment by NAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v.257, n.1, p.113-115, 2003.

FRANCESCONI, K. A.; SPERLING, M. Speciation analysis with HPLC-mass spectrometry: time to take stock. **The Analyst**, London, v. 130, n. 7, p. 998-1001, 2005.

FRAGA, M. V. B. **Desenvolvimento de metodologias analíticas para a especiação química de arsênio e determinação de elementos traço em arroz**. 2013. 85 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

GODDARD, M. S. et al. The effect of amylose content on insulin and glucose responses to ingested rice. **American Journal of Clinical Nutrition**, Bethesda, v. 39, p. 388-392, 1984.

GRAF, E.; EATON, J.W. Antioxidant functions of phytic acid. **Free Radical Biology and Medicine**, Tarrytown, v. 8, p. 61-69, 1990.

GRANATO, D.; CALADO, V. M. A.; JARVIS, B. Observations on the use of statistical methods in food science and technology. **Journal of Food Research**, Toronto, v. 55, p. 137–149, 2014.

GREENBERG, R. R. Pushing the limits of NAA: Accuracy, uncertainty and detection limits. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 278, p. 231–240, 2008.

GREENBERG, R. R.; BODE, P.; FERNANDES, E. A. N. Neutron activation analysis: A primary method of measurement. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v. 66, p. 193-241, 2011.

GROSS, B. L.; ZHAO, Z. Archaeological and genetic insights into the origins of domesticated rice. **Proceedings of the National Academy of Science of the USA**, Washington, DC, v. 111, n. 17, p. 6190-6197, 2014.

GUNDUZ, S.; AKMAN, S. Investigation of arsenic and cadmium contents in rice samples in Turkey by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Food Analytical Methods**, New York, v. 6, p. 1693-1696, 2013.

HAMMAD, H. M. Arsenic uptake, accumulation and toxicity in rice plants: Possible remedies for its detoxification: A review. **Environmental Science and Pollution Research**, Landsberg, v. 24, p. 9142-9158, 2017.

HEINEMANN, A. B.; PINHEIRO, B. S. **Arroz - características da planta**. Brasília, DF: Embrapa Agência de Informação Tecnológica, 2000. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000fe75wint02wx5eo07qw4xeclygdut.html> Acesso em: 10 abril 2019.

HEITKEMPER, D. T. et al. Determination of total and speciated arsenic in rice by ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 16, p. 299–306, 2001.

HELM, R. M.; BURKS, A.W. Hypoallergenicity of rice protein. **Cereal Foods**, World, v. 41, p. 839-843, 1996.

HOSSAIN, M. et al. Rice research, technological progress, and poverty: the Bangladesh case. In: ADATO, M.; MEINZEN-DICK, R. (Ed.). **Agricultural research, livelihoods and poverty**: studies of economic and social impacts in six countries. Baltimore: Johns Hopkins University Press, 2007. p. 56-102.

HU, P. et al. Effects of water management on arsenic and cadmium speciation and accumulation in an upland rice cultivar. **Journal of Environmental Sciences**, Beijing, v. 27, p. 225-231, 2015.

HUANG, J.; ILGEN, G.; FECHER, P. Quantitative chemical extraction for arsenic speciation in rice grains. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 25, p. 800-802, 2010.

HURRELL, R. F. et al. Degradation of phytic acid in cereal porridges improves iron absorption by human subjects. **American Journal of Clinical Nutrition**, Bethesda, v. 77, p. 1213–1219, 2003.

IGLESIAS, A. H. **Introdução ao Acoplamento Cromatografia Líquida – Espectrometria de Massas**. Barueri, SP: Waters Technology do Brasil, s.d. Disponível em: http://www.cnpsa.embrapa.br/met/images/arquivos/17MET/minicursos/introducao%20ao%20acoplamento%20cromatografia%20liquida%20-%20espectrometria%20de%20massas.pdf. Acesso em: 28 mar. 2019.

INSTITUTO RIO GRANDENSE DO ARROZ – IRGA. Boletim de resultados da lavoura de arroz safra 2017/18. Porto Alegre, 2018. Disponível em: https://irga-admin.rs.gov.br/upload/arquivos/201807/30100758-boletim-final-da-safra-201-18-final.pdf. Acesso em 21 jan 2019.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY – IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**. "Gold Book". 2. ed. Prague: ICT Press, 2006. Disponível em: <http://goldbook.iupac.org>. Acesso em: 21 nov. 2018.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY – IAEA. **Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory**. Vienna, 1990. 251 p. (TECDOC, 564).

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER – IARC. Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. **Some drinking-water disinfectants and contaminants, including arsenic**. Lyon, 2004. 477 p. (Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Human, 84).

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER – IARC. **Arsenic, metals, fibers and dusts**. A review of human carcinogens. Lyon, 2012. 527 p. (Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Human, 100C.). Disponível em: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100C/mono100C.pdf>. Acesso em: 17 jan. 2015.

INTERNATIONAL RICE RESEARCH INSTITUTE – IRRI. **Research: why rice?** Laguna, Philippines, 2018. Disponível em: <http://irri.org/our-work/research>. Acesso em: 14 nov. 2018.

ISLAM, M. M. et al. Effect of plant growth regulators on callus induction and plant regeneration in anther culture of rice. **Pakistan Journal of Biological Sciences**, Faisalābād, v. 7, p. 331-334, 2004.

ITANI, T. et al. Distribution of amylose, nitrogen, and minerals in rice kernels with various characters. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 50, p. 5326-5332, 2002.

JAYASUMANA, C. et al. Phosphate fertilizer is a main source of arsenic in areas affected with chronic kidney disease of unknown etiology in Sri Lanka. **SpringerPlus**, Dordrecht, v. 4, p. 90, 2015.

JAHIRUDDIN, M. et al. Arsenic, cadmium, lead and chromium concentrations in irrigated and rain-fed rice and their dietary intake implications. **Australian Journal of Crop Science**, Lismore, v. 11, p. 806-812, 2017.

JENKINS, D. J. A. et al. Glycemic index: overview of implications in health and disease. **American Journal of Clinical Nutrition**, Bethesda , v. 76, p. 266S-273S, 2002.

JOLLIFFE, T.; CADIMA, J. Principal component analysis: a review and recent developments. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences**, London, v. 374, p. 20150202, 2016.

JULIANO, B. O. Polysaccharides, proteins, and lipids of rice. In: JULIANO, B. O. (Ed.). **Rice**: chemistry and technology. Minnesota: American Association of Cereal Chemists, 1985. chap. 3, p. 17-57.

KING, A.; YOUNG, G. Characteristics and occurrence of phenolic phytochemical. **Journal of the American Dietetic Association**, New York, v. 99, p. 213-218, 1999.

KUBACHKA, K. M. et al. **Elemental Analysis Manual**: Section 4.11: Arsenic speciation in rice and rice products using high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometric determination. Silver Spring, Maryland: U.S. FDA, 2012. Disponível em: <http://www.fda.gov/Food/FoodScienceResearch/LaboratoryMethods/ucm328363.htm>. Acesso em: 20 jan. 2019.

KUMAR, N. et al. Chemometrics tools used in analytical chemistry: An overview. **Talanta**, Amsterdam, v. 123, p. 186-199, 2014.

KURAMATA, M. et al. Genetic diversity of arsenic accumulation in rice and QTL analysis of methylated arsenic in rice grains. **Rice**, New York, v. 6, n. 1, p. 3, 2013. doi: 10.1186/1939-8433-6-3. Disponível em: <http://www.thericejournal.com/content/pdf/1939-8433-6-3.pdf>. Acesso em 15 jan 2019.

LEI, M. et al. An arsenic-contaminated field trial to assess the uptake and translocation of arsenic by genotypes of rice. **Environmental Geochemistry and Health**, Kew, v. 35, n. 3, p. 379-390, 2012.

LI, R. et al. Mitigation of arsenic accumulation in rice with water management and silicon fertilization. **Environmental Science and Technology**, Washington, DC, v. 43, p. 3778-3783, 2009.

LIAO, J. et al. Distribution and migration of heavy metals in soil and crops affected by acid mine drainage: Public health implications in Guangdong Province, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Amsterdam, v. 124, p. 460-469, 2016.

LIMA, C. V. S.; HOEHNE, L.; MEURER, E. J. Cadmium, chromium and lead in rice marketed in Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 45, p. 2164-2167, 2015.

LIU, W. J. et al. Arsenic sequestration in iron plaque, its accumulation and speciation in mature rice plants (*Oryza sativa* L.). **Environmental Science and Technology**, Washington, DC, v. 40, p. 5730-5736, 2006.

LIU, Z. H. et al. Grain phytic acid content in japonica rice as affected by cultivar and environment and its relation to protein content. **Food Chemistry**, Barking, v. 89, p. 49-52, 2005a.

LOPES, J. N. R. **Estudos quimiométricos em amostras de arroz nacional: caracterização do perfil de aminoácidos e sua correlação com o teor de arsénio**. 2014. 113 p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2014.

LUMEN, B. O.; CHOW, H. Nutritional quality of rice endosperm. In: LUH, B. S. (Ed.). **Rice utilization**. 2. ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1995. v. 2, chap. 15, p. 363-395.

MA, J. F. et al. Transporters of arsenite in rice and their role in arsenic accumulation in rice grain. **Proceedings of the National Academy of Science of the USA**, Washington, DC, v. 105, p. 9931-9935, 2008.

MAGNA, G. A. M. et al. Chumbo e cádmio detectados em alimentos vegetais e gramíneas no município de Santo Amaro-Bahia. **Química Nova,** São Paulo, v. 36, p. 989-997, 2013.

MAKINO, T. et al. Simultaneous decrease of arsenic and cadmium in rice (Oryza sativa L.) plants cultivated under submerged field conditions by the application of iron-bearing materials. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 62, n. 4, p. 340-348, 2016.

MANO, Y. et al. Comparative composition of brown rice lipids (lipid fractions) of indica and japonica rices. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry**, Tokyo, v. 63, p. 619-626, 1999.

MARCINKOWSKA, M.; BARAŁKIEWICZ, D. Multielemental speciation analysis by advanced hyphenated technique – HPLC/ICP-MS: A review. **Talanta**, Amsterdam, v. 161, p. 177-204, 2016.

MARTINS JUNIOR, A. C. **Arsênio em arroz: bioacessibilidade in vitro e alterações de parâmetros redox em camundongos Swiss expostos pela dieta**. 2017. 47 p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2017.

MATAVELI, L. R. V. et al. Total arsenic, cadmium, and lead determination in Brazilian rice samples using ICP-MS. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, Cario, Article ID 3968786, 9 p., 2016.

MATSUMOTO, S. et al. Inhibition of arsenic accumulation in Japanese rice by the application of iron and silicate materials. **Catena**, Cremlingen, v. 135, p. 328-335, 2015.

MATSUO, T. et al. Science of the rice plant. V. II - Physiology. Tokyo: Food and Agriculture Policy Research Center, 1995. 1245 p.

McCLINTOCK, T. Y. et al. Arsenic exposure in Latin America: biomarkers, risk assessments and related health effects. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 429, p. 76-91, 2012.

MEHARG, A. A.; ZHAO, F. J. Strategies for producing low arsenic rice. In: **Arsenic and rice**. Dordrecht: Springer, 2012. p. 139-151.

MELLO, P. A. et al. Preparo de amostras para especiação química. In: KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar**. São Paulo, SP: Editora EditSBQ, 2016. chap. 13, p. 499-534.

MENDOZA-COZATL D. G. et al. Long-distance transport, vacuolar sequestration, tolerance, and transcriptional responses induced by cadmium and arsenic. **Current Opinion in Plant Biology**, London, v. 14, p. 554–562, 2011.

MICHALKE, B. The coupling of LC to ICP-MS in element speciation – Part II: Recent trends in application. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 21, n. 3, p. 154-165, 2002.

MILLER, J. B. et al. Rice: a high or low glycemic index food? **American Journal of Clinical Nutrition**, Bethesda, v. 56, p. 1034-1036, 1992.

MINISTÉRIO DA SAÚDE DA REPÚBLICA POPULAR DA CHINA. Níveis máximos de contaminantes em alimentos. Beijing, 2012. 17 p. (GB 2762-2012). Disponível em: <https://www.seafish.org/media/publications/China_Max_levels_of_contaminants_in_food.pdf.>Acesso em: 18 jan. 2019.

MOLDENHAUER, K. A.; GIBBONS, J. H. Rice morphology and development. In: HOBOKEN, N. J. **Rice**: origin, history, technology, and production. New York: John Wiley and Sons, 2003. p. 103-127.

MONTGOMERY, D. C. Introduction to factorial designs. In: MONTGOMERY, D. C. (Ed.). **Design and analysis of experiments**. New York: Wiley, 1997. chap. 5.

MOSA, K. A. et al. Members of rice plasma membrane intrinsic proteins subfamily are involved in arsenite permeability and tolerance in plants. **Transgenic Research**, London, v. 21, p. 1265-77, 2012.

NG, J. C.; WANG, J.; SHRAIM, A. A global health problem caused by arsenic from natural sources. **Chemosphere**, Oxford, v.52, n. 9, p. 1353-1359, 2003.

NARUKAWA, T. et al. The extraction and speciation of arsenic in rice flour by HPLC-ICP-MS. **Talanta**, Amsterdam, v. 77, p. 427−432, 2008.

NASCENTE, A. S.; CRUSCIOL, C. A. C. **Época de dessecação de plantas de cobertura para o plantio do arroz de Terras Altas**. Santo Antonio de Goiás, GO: Embrapa Arroz e Feijão, 2014. 32 p.

NORTON, G. J. et al. Environmental and genetic control of arsenic accumulation and speciation in rice grain: comparing a range of common cultivars grown in contaminated sites

across Bangladesh, China and India. **Environmental Science and Technology**, Washington, DC, v. 43, p. 8381-8386, 2009.

ONG, M. H.; BLANSHARD, J. M. V. Texture determinants in cooked, parboiled rice I: rice starch amylose and the fine structure of amylopectin. **Journal of Cereal Science**, London, v. 21, p. 251-260, 1995.

PAUL, A. C.; KEISLING, T. C.; MITCHELL, A. J. A uniform, objective, and adaptive system for expressing rice development. **Crop Science**, Madison, v. 40, p. 436-443, 2000.

PEREIRA, S. F. P. et al. Determinação espectrofotométrica do arsênio em solo da cidade de Santana-AP usando o método do dietilditiocarbamato de prata (SDDC) modificado. **Acta Amazônia**, Manaus, v. 39, p. 953-960, 2009.

PETURSDOTTIR, A. H.; SLOTH J. J.; FELDMANN J. Introduction of regulations for arsenic in feed and food with emphasis on inorganic arsenic, and implications for analytical chemistry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 407, n. 28, p. 8385–8396, 2015.

PINHEIRO, F. C. **Determinação de arsênio total e inorgânico em sucos de frutas e arroz por ICP-MS**. 2016. 65 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.

POLETTI, J. et al. Toxic and micronutrient elements in organic, brown and polished rice in Brazil. **Food Additives & Contaminants: Part B**, Abingdon v. 7, p. 63-69, 2014.

POUL, P.; PRUSISZ, B. Pre-concentration of Cd, Co, Cu, Ni and Zn using different off-line ion exchange procedures followed by the inductively coupled plasma atomic emission spectrometric detection. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 502, n. 1, p. 83-90, 2004.

PRÖFROCK, D.; PRANGE, A. Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) for quantitative analysis in environmental and life sciences: a review of challenges, solutions, and trends. **Applied Spectroscopy**, Plainfield, v. 66, p. 843-868, 2012.

QUEVAUVILLER, P. H.; MAIER, E. A. **Interlaboratory Studies and Certified Reference Materials for Environmental Analysis.** The BCR approach. Amsterdam: Elsevier, 1999.

RAAB, A. et al. Uptake, translocation and transformation of arsenate and arsenite in sunflower (Helianthus annuus): formation of arsenic-phytochelatin complexes during exposure to righ arsenic concentrations**. New Phytologist**, London, v. 168, p. 551-558, 2005.

RAAB, A. et al. Uptake and translocation of inorganic and methylated arsenic species by plants. **Environmental Chemistry**, Collingwood, v. 4, p. 197–203, 2007.

RAHMAN, M. A., et al. Arsenic accumulation in rice (Oryza sativa L.) varieties of Bangladesh: a glass house study. **Water, Air, and Soil Pollution,** Dordrecht, v. 185, p. 53-61, 2007.

RAY, S. J. et al. Plasma-source mass spectrometry for speciation analysis: state-of-the-art. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1050, p. 3–34, 2004.

RICEPEDIA. The online authority on rice. Rice as food. Disponível em: <http://ricepedia.org/rice-as-food>. Acesso em: 14 nov. 2018.

ROCHA, F. et al. An approach to the decomposition of inter-action in a factorial experiment with five factors. **Acta Scientiarum. Agronomy**, Maringá, v. 34, p. 51–59, 2012.

ROSA, F. C. **Desenvolvimento de método para análise de especiação de arsênio em derivados líquidos de arroz**. 2018. 136 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2018.

SAIKUSA, T. et al. Distribution of free amino acids in the rice kernel and kernel fractions and the effect of water soaking on the distribution. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 42, p. 1122-1125, 1994.

SANGLARD, L. M. et al. Silicon nutrition alleviates the negative impacts of arsenic on the photosynthetic apparatus of rice leaves: an analysis of the key limitations of photosynthesis. **Physiologia Plantarum**, Lund, v. 152, p. 355-366, 2014.

SANTOS, E. C. O. et al. Exposição ao mercúrio e ao arsênio em estados da Amazônia: síntese dos estudos do Instituto Evandro Chagas/FUNASA. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, São Paulo, v. 6, n. 2, p. 171-185, 2003.

SANTOS, G. M. et al. Inorganic arsenic speciation in rice products using selective hydridegeneration and atomic absorption spectrometry (AAS). **Microchemical Journal**, New York, v. 133, p. 265-271, 2017.

SATARUG, S. et al. A global perspective on cadmium pollution and toxicity in non-occupationally exposed population. **Toxicology Letters**, Amsterdam, v. 137, p. 65-83, 2003.

SCHÖPPENTHAU, J.; DUNEMANN, L. Hyphenated HPLC/ICP-MS and HPLC/ICP-OES techniques for the characterization of metal and non-metal species. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, Berlin, v. 349, n. 12, p. 794–799, 1994.

SCIVITTARO, W. B.; GOMES, A. S. **Adubação e calagem para o arroz irrigado no Rio Grande do Sul**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2007. 8 p. (Circular Técnica, 62). Disponível em: <Adubação e Calagem para o Arroz Irrigado no Rio Grande do Sul>. Acesso em: 13 mar. 2019.

SEBASTIAN, A.; PRASAD, M. N. V. Cadmium minimization in rice. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, Paris, v. 34, p. 155-173, 2014.

SEGURA, F. R. et al. Arsenic speciation in Brazilian rice grains organically and traditionally cultivated: Is there any difference in arsenic content? **Food Research International**, Ottawa, v. 89, p. 169-176, 2016.

SEYFFERTH, A. L. et al. Arsenic localization, speciation, and co-occurrence with iron on rice (Oryza sativa l.) roots having variable Fe coatings. **Environmental Science and Technology**, Washington, DC, v. 44, p. 8108–8113, 2010.

SHIH, F. F. An update on the processing of high-protein rice products. **Narung Food**, Berlin, v. 47, p. 420-424, 2003.

SHRI, M.; CHAKRABARTY, D. Arsenic in rice: a recent update. **Research and Reviews: Journal of Botanical Sciences**, Hyderabad, India, v. 4, n. 2, p. 8-11, 2015.

SIGNES-PATOR, A. J. et al. Levels of infants' urinary arsenic metabolites related to formula feeding and weaning with rice products exceeding the EU inorganic arsenic standard. **PLoS ONE**, San Francisco, v.12, n. 5, e0176923, 2017.

SILVA, S. P. Manual de Análises Químicas de solos, plantas e fertilizantes. Editora Embrapa, Brasília, DF, 2009, 629 p.

SMEDLEY, P. L.; KINNIBURG, D. G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. **Applied Geochemistry,** Oxford, v. 17, p. 517-568, 2002.

SOCIEDADE SUL-BRASILEIRA DE ARROZ IRRIGADO – SOSBAI. **Arroz irrigado**: Recomendações técnicas da pesquisa para o sul do Brasil. Cachoeirinha, 2018. Disponível em: < http://www.sosbai.com.br/docs/Boletim_RT_2018.pdf>. Acesso em: 28 mar. 2019.

SOHN, E. The toxic side of rice. **Nature**, London, v. 514, p. 62-63, 2014.

SONG, W. et al. Variation of Cd concentration in various rice cultivars and derivation of cadmium toxicity thresholds for paddy soil by species-sensitivity distribution. **Journal of Integrative Agriculture**, Beijing, v. 14, p. 1845-1854, 2015.

SOUZA, J. M. O. et al. Arsênio e arroz: toxicidade, metabolismo e segurança alimentar. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, p. 118-127, 2015.

STATES, J. C.; SRIVASTAKA, S.; CHEN, Y.; BARCHOWSKY, A. Arsenic and cardiovascular disease. **Toxicological Sciences**, Orlando, v. 107, p. 312-323, 2009.

SUN, G-X. et al. Survey of arsenic and its speciation in rice products such as breakfast cereals, rice crackers and Japanese rice condiments. **Environment International**, Amsterdam, v. 35, p. 473-475, 2009.

TAKAHASHI, Y. et al. Arsenic behavior in paddy fields during the cycle of flooded and nonflooded periods. **Environmental Science and Technology**, Washington, DC, v. 41, p. 2930-2936, 2004.

TAN, I. K. Beautiful terraced rice fields in China. **Clinical Chemistry**, Baltimore, v. 64, n. 5, p. 877-878, 2018.

TAYLOR, H. E. Inductively coupled plasma-mass spectrometry: practices and techniques. **Chemical Educator**, Boise, ID, v. 78, n. 11, p. 1465, 2001.

TIAN, S. et al. Analysis of phenolic compounds in white rice, brown rice, and germinated brown rice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 52, p. 4808-4813, 2004.

TOMMASI ANALÍTICA. Relatório Analítico Parcial 002-63866-96 - Água superficial (Lama - Mariana, MG). Vila Velha, ES, 2015. Disponível em: <http://www.r7.com/r7/media/pdf/relatorio-lama.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2018.

TORRES-ESCRIBANO, S. et al. Total and inorganic arsenic concentrations in rice sold in Spain, effect of cooking, and risk-assessment. **Environmental Science and Technology**, Washington, DC, v. 42, p. 3867-3872, 2008.

TRIPATHI, K. et al. Nicotinamide induces Fob1-dependent plasmid integration into chromosome XII in Saccharomyces cerevisiae. **FEMS Yeast Research**, Amsterdam, v. 12, n. 8, p. 949-57, 2012.

UNICAMP. Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação – NEPA. **TACO** – Tabela Brasileira de Composição de Alimentos. Campinas, 2011. Disponível em: <http://www.nepa.unicamp.br/taco/contar/taco_4_edicao_ampliada_e_revisada.pdf?arquivo=taco_4_versao_ampliada_e_revisada.pdf>. Acesso em: 07 março 2019.

URAGUCHI, S.; FUJIWARA, T. Cadmium transport and tolerance in rice: perspectives for reducing grain cadmium accumulation. **Rice**, New York, v. 5, p. 5, 2012.

U.S. FDA. **Analytical Results from Inorganic Arsenic in Rice and Rice Products Sampling**. Silver Spring, Maryland, September 2013. Disponível em: http://www.fda.gov/downloads/Food/FoodborneIllnessContaminants/Metals/UCM352467.pdf Acesso em: 30 out. 2018.

U.S. FDA. **Arsenic in rice and rice products**. Silver Spring, Maryland, 2014. Disponível em: <http://www.fda.gov/Food/FoodborneIllnessContaminants/Metals/ucm319870.htm>. Acesso em: 30 out. 2018.

VELANGI, A. et al. Evaluation of a glucose meter for determining the glycemic responses of foods. **Clinical Chimica Acta**, Amsterdam, v. 356, p. 191-198, 2005.

WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L. A. Arroz: composição e características nutricionais. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, p. 1184-1192, 2008.

WHO. **Preventing Disease Through Healthy Environments Exposure to Arsenic**: a Major Public Health Concern. Geneva, Switzerland, 2010. Disponível em: <http://www.who.int/ipcs/features/arsenic.pdf >. Acesso em: 15 nov. 2018.

WHO. **Evaluation of certain contaminants in food**. Geneva, Switzerland, 2011. Disponível em:<http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44514/WHO_TRS_959_eng.pdf;jsessionid=08391D268861CD660CE1922CB1685AC4?sequence=1>. Acesso em: 26 nov. 2018.

WHO. **Evaluations of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) – Cadmium**. Geneva, Switzerland, 2013. Disponível em: <http://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/chemical.aspx?chemID=1376>. Acesso em: 27 nov. 2018.

WILLIAMS, P. N. et al. Variation in arsenic speciation and concentration in paddy rice related to dietary exposure. **Environmental Science and Technology**, Washington, DC, v. 39, p. 5531-5540, 2005.

WILLIAMS, P. N. et al. Greatly enhanced arsenic shoot assimilation in rice leads to elevated grain levels compared to wheat and barley. **Environmental Science and Technology**, Washington, DC, v. 41, p. 6854–6859, 2007.

XU, X. Y. et al. Growing rice aerobically markedly decreases arsenic accumulation. **Environmental Science and Technology**, Washington, DC, v. 42, p. 5574-5579, 2008.

XUE, J. et al. Using principal components analysis (PCA) with cluster analysis to study the organic geochemistry of sinking particles in the ocean. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 42, p. 356–367, 2011.

YADAV, S. K. Heavy metals toxicity in plants: An overview on the role of glutathione andphytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants. **South African Journal of Botany**, Pretoria, v. 76, p. 167–179, 2010.

YAMAMURA, S.; AMACHI, S. Microbiology of inorganic arsenic: From metabolism to bioremediation. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, Osaka, v. 118, n. 1, p. 1-9, 2014.

ZAVALA, Y. J. et al. Arsenic in rice. II. Arsenic speciation in USA grain and implications for human health. **Environmental Science and Technology**, Washington, DC, v. 42, p. 3861-3866, 2008.

ZHAO, F. J. et al. Arsenic uptake and metabolism in plants. **New Phytologist**, London, v. 181, p. 777-794, 2009.

ZHAO, F. J.; MCGRATH, S. P.; MEHARG, A. A. Arsenic as a food chain contaminant: mechanisms of plant uptake and metabolism and mitigation strategies. **Annual Review of Plant Biology**, Palo Alto, v. 61, p. 535-559, 2010.

ZHAO, F. L.; ZHU, Y. G.; MEHARG, A. A. Methylated arsenic species in rice: geographical variation, origin, and uptake mechanisms. **Environmental Science and Technology**, Washington, DC, v. 47, p. 3957-3966, 2013.

ZHENG, R.; SUN, G.; ZHU, Y. Effects of microbial processes on the fate of arsenic in paddy soil. **Chinese Science Bulletin**, Beijing, v. 58, p. 186-193, 2013.

ZHOU, Z. et al. Ageing of stored rice: changes in chemical and physical attributes. **Journal of Cereal Science**, London, v. 35, p. 65-78, 2002.

ZHU, Y. G. et al. High percentage inorganic arsenic content of mining impacted and nonimpacted Chinese rice. **Environmental Science and Technology**, Washington, DC, v. 42, p. 5008-5013, 2008.

APÊNDICES

Apêndice A - Tabela 1a. Lista das amostras de arroz indicando cultivar e local de amostragem

Produtor	Tipo	Grupo	Cultivar	Estado	Cidade
1	Integral	Indica	Guri Inta	RS	Alegrete
	Integral		IRGA 424	RS	Alegrete
	Integral		Puitá Inta	RS	Alegrete
2	Integral	Japonica	Sertaneja	MT	União do Sul
	Integral		Esmeralda	MT	União do Sul
3	Integral	Indica	Tio Taka	SC	Turvo
	Integral		Epagri 109	SC	Turvo
	Integral		Andosan	SC	Turvo
4	Integral	Japonica	Esmeralda	MT	União do Sul
	Integral		Sertaneja	MT	União do Sul
5	Integral	Japonica	Sertaneja	MT	Querência
	Integral		Esmeralda	MT	Querência
6	Integral	Indica	SCS 112	SC	Turvo
	Integral		Epagri 109	SC	Turvo
	Integral		SCS 118 Marques	SC	Turvo
7	Integral	Indica	Guri Inta	RS	Uruguaiana
	Integral		Puitá Inta	RS	Itaqui
	Integral		IRGA 424	RS	Alegrete
8	Integral	Japonica	AN Cambará	MT	Tabaporã
	Integral		ANA 6005	MT	Tabaporã
9	Integral	Indica	Guri Inta	RS	Santana do Livramento
	Integral		Puitá Inta	RS	Dom Pedrito
	Integral		IRGA 424	RS	Dom Pedrito
10	Integral	Indica	Guri Inta	RS	Uruguaiana
	Integral		Puitá Inta	RS	Uruguaiana
	Integral		IRGA 424	RS	Uruguaiana
	Integral		IRGA 424 RI	RS	Uruguaiana
11	Integral	Japonica	Sertaneja	MT	Água Boa
12	Integral	Indica	IRGA 424 RI	RS	Capivari do Sul
	Integral		Guri Inta	RS	Capivari do Sul
	Integral		Puitá Inta	RS	Capivari do Sul
13	Integral	Indica	Guri Inta	RS	São Gabriel
	Integral		IRGA 424 RI	RS	Sta Margarida do Sul
	Integral		Puitá Inta	RS	São Gabriel
14	Integral	Indica	Guri Inta	RS	Piratini
	Integral		IRGA 424 RI	RS	Cachoeira do Sul
	Integral		Puitá Inta	RS	Cachoeira do Sul
15	Integral	Indica	IRGA 424 RI	RS	Alegrete
16	Integral	Indica	IRGA 424	RS	Quaraí
17	Integral	Indica	IRGA 424	RS	Alegrete
18	Integral	Indica	IRGA 424 RI	RS	Uruguaiana
	Integral		Puitá Inta	RS	Uruguaiana
	Integral		Guri Inta	RS	Uruguaiana
19	Integral	Indica	Epagri 109	SC	Rio do Sul
	Integral		Tio taka	SC	Agrolândia
	Integral		Andosan	SC	*Não informada
20	Integral	Indica	Epagri 109	SC	Nova Veneza
	Integral		Tio taka	SC	Nova Veneza

Apêndice B - Tabela 2b. Frações de massa e desvios padrões (µg/kg) de As total, Cd, As-i, DMA e MMA em amostras de arroz integral

Cultivar	Estado	Cidade	As	As-i	DMA	MMA	Cd
Guri Inta	RS	Alegrete	257 ± 16	112 ± 11	74 ± 11	<LD	24,7 ± 0,4
IRGA 424	RS	Alegrete	94 ± 4	-	-	-	11,0 ± 1,4
Puitá Inta	RS	Alegrete	53 ± 4	-	-	-	7,4 ± 0,9
Sertaneja	MT	União do Sul	6,4 ± 0,4	-	-	-	2,9 ± 0,1
Esmeralda	MT	União do Sul	<LD*	-	-	-	4,4 ± 0,4
Tio Taka	SC	Turvo	131 ± 6	90	11	<LD	11,2 ± 0,6
Epagri 109	SC	Turvo	90 ± 1	-	-	-	6,5 ± 0,6
Andosan	SC	Turvo	102 ± 1	-	-	-	5,4 ± 0,6
Esmeralda	MT	União do Sul	3,0 ± 0,1	-	-	-	3,0 ± 0,1
Sertaneja	MT	União do Sul	3,9 ± 0,3	-	-	-	3,3 ± 0,4
Sertaneja	MT	Querência	4,2 ± 0,3	-	-	-	3,1 ± 0,3
Esmeralda	MT	Querência	4,1 ± 0,2	-	-	-	9,9 ± 0,3
SCS 112	SC	Turvo	123 ± 10	-	-	-	9,3 ± 0,9
Epagri 109	SC	Turvo	69 ± 3	-	-	-	5,3 ± 0,5
SCS 118 Marques	SC	Turvo	64 ± 2	-	-	-	5,5 ± 0,3
Guri Inta	RS	Uruguaiana	34 ± 2	-	-	-	8,6 ± 0,3
Puitá Inta	RS	Itaqui	195 ± 12	105	57	<LD	19,1 ± 1,5
IRGA 424	RS	Alegrete	112 ± 6	76	47	<LD	10,2 ± 0,3
AN Cambará	MT	Tabaporã	4,3 ± 0,2	-	-	-	6,6 ± 0,5
ANA 6005	MT	Tabaporã	<LD*	-	-	-	7,6 ± 0,5
Guri Inta	RS	Santana do Livramento	193 ± 8	125	75	<LD	30,0 ± 2,3
Puitá Inta	RS	Dom Pedrito	169 ± 5	88	86	<LD	9,5 ± 0,1
IRGA 424	RS	Dom Pedrito	454 ± 22	156	207	<LD	23,0 ± 1,4
Guri Inta	RS	Uruguaiana	521 ± 34	151	183	<LD	13,1 ± 1,3
Puitá Inta	RS	Uruguaiana	74 ± 7	-		-	28,3 ± 2,9
IRGA 424	RS	Uruguaiana	285 ± 24	144	98	<LD	18,9 ± 1,7
IRGA 424 RI	RS	Uruguaiana	65 ± 8	-	-	-	8,0 ± 0,2
Sertaneja	MT	Água Boa	5,9 ± 0,4	-	-	-	11,9 ± 0,6
IRGA 424 RI	RS	Capivari do Sul	252 ± 7	118	58	<LD	15,5 ± 0,5
Guri Inta	RS	Capivari do Sul	254 ± 4	144	57	<LQ	13,1 ± 1,1
Puitá Inta	RS	Capivari do Sul	213 ± 9	105	55	<LD	14,1 ± 0,9
Guri Inta	RS	São Gabriel	483 ± 38	114	294	9	13,6 ± 0,4
IRGA 424 RI	RS	Santa Margarida do Sul	570 ± 21	135	264	<LD	25,8 ± 1,0
Puitá Inta	RS	São Gabriel	628 ± 28	130 ± 12	303 ± 33	<LD	44,4 ± 2,0
Guri Inta	RS	Piratini	322 ± 16	142	122	<LD	28,9 ± 1,3
IRGA 424 RI	RS	Cachoeira do Sul	163 ± 15	112	38	<LD	19,7 ± 2,2
Puitá Inta	RS	Cachoeira do Sul	271 ± 20	137	104	<LD	39,6 ± 1,1
IRGA 424 RI	RS	Alegrete	24 ± 1	-	-	-	8,5 ± 0,5
IRGA 424	RS	Quaraí	121 ± 5	68	51	<LD	7,4 ± 0,4
IRGA 424	RS	Alegrete	62 ± 5	-	-	-	11,1 ± 0,6
IRGA 424 RI	RS	Uruguaiana	81 ± 6	-	-	-	18,0 ± 0,2
Puitá Inta	RS	Uruguaiana	73 ± 5	-	-	-	36,2 ± 2,3
Guri Inta	RS	Uruguaiana	496 ± 23	143	186	<LD	12,7 ± 0,3
Epagri 109	SC	Rio do Sul	427 ± 26	174	139	<LD	12,0 ± 0,6
Tio taka	SC	Agrolândia	235 ± 9	148	59	<LD	12,0 ± 0,8
Andosan	SC		279 ± 10	128	73	<LD	19,3 ± 0,6
Epagri 109	SC	Nova Veneza	94 ± 7		-	-	28,9 ± 1,2
Tio taka	SC	Nova Veneza	112 ± 5	107	13	<LD	14,2 ± 0,6

*LD As total: 2,6 µg/kg
**LD MMA: 0,1 µg/kg